

**RICERCHE DI
CHIMICA
ORGANICA
FATTE DA R.
PIRA**

Raffaele Piria



All' Egregio Sig.^{ro} Fran.^{co} Palermo
In argomento di Storia e di amministrazione

L'autore,

Pl. IV

p. 5.

Pir

311
311
Pa
Pa

RICERCHE
DI
CHIMICA ORGANICA

FATTE
DA
R. PIRIA



PISA
PRESSO I FRATELLI NISTRI
1845

SALICINA





SULLA SALICINA

Posciachè le memorabili ricerche di Sertuerner sulla morfina e quelle di Pelletier e Caventou sulla chinina, sulla cinchonina ec. ebbero dimostrato che l'efficacia di molti medicamenti tratti dal regno organico risiede in alcuni principii particolari, che si possono estrarre con adattati processi, molti altri Chimici intrapresero delle ricerche analoghe sulle sostanze medicamentose dotate di qualche energia. Quelli che hanno seguitato i progressi della scienza sanno come da quel tempo in poi siasi aggrandito il campo delle nostre conoscenze in questa branca della Chimica.

Più volte la corteccia del salcio era stata adoperata in medicina come amaro e come febbrifugo, ed i felici risultati che se n'erano ottenuti aveano invogliato diversi Chimici a rintracciare il principio nel quale trovasi concentrata l'attività di tale sostanza. Primi ad intraprendere sperienze di tal genere furono Brugnatelli e Fontana; e sebbene i loro tentativi non raggiungessero compiutamente lo scopo cui miravano, ciò non ostante giunsero ad ottenere allo stato impuro il principio attivo di quella corteccia, e spianarono la via a coloro che in seguito hanno reiterate simili indagini. Un ostacolo alla riuscita de' primi saggi fu che i

Chimici mentovati prescelsero per le loro esperienze il *salix alba*, specie di salcio che si sa oggidì contenere una quantità quasi inapprezzabile della sostanza attiva.

Più fortunato di loro il Sig. Leroux farmacista distinto di Vitry-le-Français pervenne nel 1829 ad estrarre dalla corteccia del *salix helix* una sostanza cristallizzata particolare che chiamò *salicina*, nella quale conobbe un potere antifebrile paragonabile a quello dello stesso solfato di chinina. Leroux qualificò la salicina come un alcaloide, e presentò il suo lavoro all'Accademia delle Scienze di Parigi accompagnato da un saggio della nuova sostanza. Gay-Lussac e Magendie incaricati dall'Accademia di esaminare il lavoro del sig. Leroux tanto dal lato chimico quanto dal lato terapeutico, conobbero che la salicina non ha proprietà basiche, e che per conseguenza non può riguardarsi come un alcaloide; ma d'altra parte confermarono le speranze concepite dallo scopritore sul potere febbrifugo di tale sostanza, e dichiararono che nella più parte delle febbri intermittenti può con vantaggio venir surrogata al solfato di chinina. Il rapporto favorevole de' Commissarii dell'Accademia meritò poscia al sig. Leroux uno de' premj fondati dal Barone di Montyon a favore di colui che facesse la scoperta più utile all'arte di guarire.

Da quel tempo in poi varii Chimici e Farmacisti si diedero a cercare lo stesso principio in altre piante indigene, ed a migliorare il processo impiegato da Leroux per estrarlo dalla corteccia del salcio.

Nel 1850 Braconnot trovò ancora la salicina nel *salix fissæ* e nel *s. amygdalina*; ma non poté ricavarne dal *s. capræa*, *viminialis*, *babylonica*, *bicolor*, *incana*, *daphnoides*, *russiliana*, *alba*, *triandra*, *fragilis*. Lo stesso autore sapendo che agli Stati-Uniti la corteccia del *populus tumuloides* viene adoperata con successo a combattere le febbri, analizzò diverse specie indigene del genere *populus* colla speranza d'isolarne il principio attivo; e difatti trovò della salicina nel *p. alba*, nel *p. græca*, e rinvenne la sali-

cina unitamente ad una nuova sostanza, la quale chiamò *populina*, nel *p. tremula*. Al contrario non potè ricavare nè salicina, nè populina dal *p. angulosa*, *nigra*, *virginica*, *monilifera*, *grandiculata*, *fastigiata*, *balsamea*. Non ostante questi lavori la storia chimica della salicina rimaneva incompiutissima. Si sapeva soltanto che l'acido solforico concentrato la colora in rosso intenso, che gli acidi la trasformano in resina, che l'acido nitrico la converte in acido ossalico ed in acido carbazotico. La sua composizione quantitativa era stata determinata approssimativamente dietro un'analisi de' Sigg. Pelouze e Giulio Gay-Lussac; ma la formola dedotta da questi Chimici era erronea.

Queste sole conoscenze si avevano intorno alla salicina quando per la prima volta tolsi ad esaminarla. Quel che vado ad aggiungere è il frutto di tre anni di assiduo lavoro che ho consacrati allo studio di tale sostanza.

Le prime ricerche furono da me fatte a Parigi nel laboratorio di Dumas, e si trovano registrate nel volume LXIX degli *Annales de Chimie et de Physique*; ma la più parte sono tuttora inedite, o almeno non sono state pubblicate che per estratti. In questa Memoria ho riunito tutti i fatti che ho avuto occasione di osservare, ordinandoli secondo le loro naturali dipendenze, e senza curarmi di seguire l'ordine in cui vennero scoperti.

Per preparare la salicina si seguitano diversi processi, nei quali lo scopo cui principalmente si mira è quello di separare dalla decozione concentrata della corteccia del salcio il tannino, la gomma e le sostanze coloranti, lasciando la salicina disciolta nel liquido. Secondo Merck si tratta la corteccia con acqua bollente, si concentra la decozione e poi si fa bollire con litargirio in polvere, finchè sia compiutamente scolorata. L'ossido di piombo combinandosi colla gomma, col tannino e colle materie estrattive forma de' composti insolubili che si precipitano. Feltrando la soluzione si ottiene un liquido scolorato nel quale si trova disciolta la salicina ed un poco di ossido di piombo. Per separarne

quest'ultimo si versa prima un po' di acido solforico; ma siccome la più piccola quantità di un acido libero basterebbe a scomporre la salicina durante l'evaporazione, si finisce di precipitare l'ossido di piombo col solfuro di bario, il quale satura nel tempo stesso qualche traccia di acido che potrebbe trovarsi disciolto. Il solfuro di piombo nel precipitarsi opera come farebbe il carbone animale, e trascina con se ogni traccia di materia colorante. Ciò fatto, si evapora la soluzione per far cristallizzare la salicina, e si depura il prodotto con nuove cristallizzazioni.

La salicina cristallizza in pagliuole di figura rettangolare e bianchissime; dalle soluzioni acide si separa in prismi quadrangolari duri e voluminosi. Non ha odore sensibile; il suo sapore è molto amaro, e ricorda l'aroma del salcio. Alla temperatura di 19° una parte di salicina ne richiede 18 di acqua per disciogliersi, e pare solubile in ogni proporzione nell'acqua bollente. Nell'alcoole si scioglie più facilmente che nell'acqua; ma è del tutto insolubile nell'etere, negli olii fissi e negli olii volatili.

Riscaldata alla temperatura di 120° circa, si fonde in un liquido trasparente, senza abbandonare acqua. Col raffreddamento si solidifica in massa cristallina. Ad un maggior grado di calore si trasforma in una specie di resina, e, più fortemente riscaldata, si scompone tramandando de' vapori infiammabili, e lasciando un residuo di carbone lucido e rigonfiato.

Nessun reagente precipita la salicina dalle sue soluzioni, eccettuato l'acetato di piombo ammoniacale. Versando in una soluzione acquosa di salicina discretamente concentrata una soluzione mista di acetato di piombo ed ammoniaca, si forma immediatamente un precipitato bianco e voluminoso il quale consiste in una combinazione di salicina e di ossido di piombo. Il salcinato di piombo contiene circa 63 per cento di base, ma in contatto dell'acqua pura si scompone: si forma un composto che contiene maggior quantità di salicina il quale resta disciolto, ed un altro insolubile in cui predomina l'ossido di piombo. Per

tal ragione non si può lavare il salicinato di piombo senza scomporlo parzialmente.

Il cloro trasforma la salicina in alcuni composti clorurati ne' quali uno, due, tre equivalenti di cloro rimpiazzano altrettanti equivalenti d'idrogeno. Il bromo opera probabilmente allo stesso modo. L'iodo non vi ha azione.

L'acido solforico concentrato discioglie la salicina in un liquido di color rosso-porporino. La soluzione esposta all'aria, ne attrae l'umidità e deposita una polvere rossa, alla quale Bracconnot ha dato il nome di *rutilina*. L'acido idroclorico concentratissimo v'induce una metamorfosi della stessa natura.

Gli acidi diluiti operano in un modo tutto diverso, perciocchè trasformano la salicina in una sostanza resinosa ed insolubile nell'acqua, alla quale ho dato il nome di *saliretina*. Anche gli acidi deboli, come sono l'acido acetico e l'acido ossalico, producono lo stesso effetto, purchè si riscaldi la mescolanza fino al grado dell'ebollizione. Allora il liquido s'intorbida, ed alla sua superficie si vede comparire una pellicola fusibile e d'aspetto resinoso. Tolta la prima con una bacchetta di vetro, se ne forma dell'altra e poi dell'altra ancora, finchè in ultimo resta un liquido che tiene in soluzione l'acido adoperato e dello zucchero d'uva. Onde consegue che gli acidi liberi coll'aiuto del calore trasformano la salicina in saliretina ed in zucchero d'uva.

L'acido nitrico concentrato spiega sulla salicina un'azione molto energica, sviluppando vapori nitrosi misti ad acido carbonico. L'applicazione del calore favorisce ad un alto grado tale reazione, i cui prodotti sono l'acido carbazotico e l'acido ossalico. Adoperando dell'acido nitrico debole, si ottengono altri corpi di cui parlerò in altra occasione.

Le soluzioni alcaline non alterano la salicina nè alla temperatura ordinaria, nè col riscaldamento; ma ne aumentano la solubilità in modo meraviglioso. Se si satura esattamente l'alcali per mezzo di un acido libero, la salicina si precipita dotata di

tutte le sue proprietà. Nondimeno quando si fa fondere un miscuglio di potassa caustica ordinaria e di salicina, quest'ultima sostanza resta interamente decomposta: si sviluppa del gas idrogeno, e si forma dell'acido salicilico e dell'acido ossalico. Disciogliendo il residuo nell'acqua e saturando l'alcali con un acido minerale l'acido salicilico si precipita in fiocchi cristallini (1).

L'azione che spiegano sulla salicina certi corpi ossidanti è delle più singolari che si conoscano. Era noto dalle interessanti ricerche di Doebereiner sulla produzione artificiale dell'acido formico, che la salicina, come la più parte delle materie organiche, produce dell'acido carbonico e dell'acido formico, quando vien trattata con una mescolanza di biossido di manganese e di acido solforico diluito. Dal mio canto, avendo ripetuto la stessa esperienza, ho ottenuto un risultato identico. Ciò non ha nulla di straordinario, giacchè l'acido formico e l'acido carbonico, che sono i prodotti ultimi delle scomposizioni organiche sotto le influenze ossidanti, si formano in ragione della somma stabilità onde sono dotati, e sono indipendenti dalle qualità delle sostanze organiche che s'impiegano a produrli. Ma se invece, si riscalda della salicina con acido solforico e bicromato di potassa disciolti in una discreta quantità di acqua, oltre l'acido formico e l'acido carbonico, che pure si formano come nel caso precedente, si sente un odore aromatico e penetrante che ricorda quello dell'essenza di mandorle amare. Condensando i vapori che si sviluppano in tale reazione, si ottiene un'acqua lattiginosa in cui si trovano sospese innumerevoli goccioline di certa sostanza oleosa, le quali bentosto si radunano in fondo del liquido. Questo prodotto artificiale dell'ossidazione della salicina, al quale ho dato il nome d'*idruro di salicile* per certe ragioni che indicherò a tempo opportuno, è identico con un olio volatile il quale fa parte dell'essenza naturale che si cava colla distillazione dai fiori della *spiræa ulmaria*.

(1) Questa scoperta è stata fatta dal Sig. Gerhardt.

La salicina può riguardarsi come il tipo di una serie di corpi capaci com'essa di speciosissime trasmutazioni; ma il poco che si conosce intorno alle proprietà di questi lascia soltanto intravedere l'importanza de' risultati che il loro esame promette alla Chimica ed alla Fisiologia vegetale.

Il pioppo, il pero selvaggio, le mandorle amare, molti licheni ec. contengono come il salcio delle sostanze cristallizzate particolari, le quali sembrano incaricate di un qualche ufficio importante nell'economia vegetale. Queste somigliano moltissimo alla salicina, e si decompongono in condizioni analoghe, dando origine ad una moltitudine di prodotti non peranche ben conosciuti. Quattro sole di esse sono state studiate sinoggi, e sono la salicina, la florizzina, l'amigdalina, la populina: tutte conven-gono in una proprietà comune, cioè nel trasformarsi in zucchero, oltre a varii altri prodotti, in determinate condizioni. Pare da ciò che quest'ultima circostanza debba disvelare il vero ufficio cui sono destinate dalla natura.

Oggigiorno conosciamo con certezza le trasformazioni consecutive cui soggiace l'amido negli organi de' vegetabili, e sappiamo che primamente si converte in destrina, poscia in zucchero, finalmente in legno. Ora la salicina e le altre sostanze analoghe decomponendosi in presenza di certi fermenti, com'è p. es. la sinaptasia, finiscono anch'esse per trasformarsi in zucchero. Pare da ciò probabilissimo che lo zucchero disciolto dai sughi nutritivi sia trasportato là ove il tessuto vegetale ha bisogno di svilupparsi, ed ivi organizzandosi si trasmuti in fibra legnosa.

Cotal funzione mi pare adunque comparabile alla digestione degli animali: l'amido, la salicina, la florizzina, l'amigdalina ec. vi tengono luogo di alimenti; la soluzione zuccherina che risulta dalla loro metamorfosi è per le piante ciò che il chilo è per gli animali; il legno che forma la base del tessuto vegetale corrisponde alla fibrina, che è la base del tessuto animale; final-

mente la sinaptasia e gli altri fermenti che operano la metamorfosi dell'amido, della salicina ec. funzionano nelle piante come la pepsina negli animali.

Pare da ciò, che nella vegetazione siano da distinguersi due diversi periodi, in cui le funzioni vegetali procedono in modi del tutto contrari. Nell'uno di tali periodi, che dura tutta la state e l'autunno, le piante assimilando l'acqua, l'acido carbonico e l'ammoniaca per mezzo delle foglie, elaborano le sostanze alimentari, cioè l'amido, la salicina, la populina e i loro congeneri. Nell'altro che ha luogo in primavera, i materiali nutritivi messi in serbo durante la vegetazione precedente s'impiegano a fabbricare gli organi onde ha bisogno la nuova vegetazione, cioè le foglie ed i fiori. Nel primo caso la pianta esercita le funzioni esclusive del regno vegetabile, e si vale delle foglie come organi di assimilazione, della clorofilla come agente chimico, della luce solare come eccitatore, dell'acido carbonico e dell'ammoniaca come materie alimentizie. Nel secondo imita le funzioni del regno animale, almeno in ciò che tocca la digestione e l'assimilazione degli alimenti. In questo periodo sono organi assimilatori le cellule; agente chimico la sinaptasia e i fermenti analoghi; eccitatore il calorico; sostanze alimentari l'amido, la salicina, l'amigdalina, la populina ec.

Sono entrato in tale digressione per far notare di quale importanza sarebbe l'esame chimico di questi principii neutri e cristallizzati che la natura ha sparsi con tanta profusione in quasi tutte le piante. Torno ora alla salicina, che forma l'oggetto di questo lavoro, e passo a descrivere minutamente le alterazioni di varia natura che v'inducono diversi corpi, ed i nuovi prodotti cui danno origine.

AZIONE DELLA SINAPTASIA SULLA SALICINA.

Di tutte le metamorfosi cui va incontro la salicina quando viene cimentata con gli agenti chimici, nessuna val tanto a dare una giusta idea della sua vera natura, quanto la trasformazione per mezzo degli acidi in saliretina e zucchero d'uva. E difatti oltre a che non si formano altri prodotti, tranne i mentovati, nè l'ossigeno dell'aria nè gli elementi dell'acido vi prendono parte alcuna. Un intimo rapporto dev'esservi adunque tra la composizione della salicina, e quella dello zucchero e della saliretina presi insieme.

Saligenina. — Intanto un'esperienza molto semplice ch'io feci, e che ognuno è in grado di ripetere, prova in modo evidentissimo che la saliretina non preesiste nella salicina, ma si forma per l'alterazione secondaria che l'acido libero induce in una sostanza particolare contenuta nella salicina. Difatti se invece di far bollire per lungo tempo una soluzione acquosa di salicina acidulata con acido solforico o idroclorico, si desista dal riscaldarla tostochè comincia ad inalbarsi, e dopo di aver filtrato il liquido si diguazzi con etere, decantando la soluzione eterea e facendola evaporare, si otterrà un residuo cristallino. Questo nuovo prodotto è solubile nell'acqua, ha la proprietà singolare di tingere in azzurro le soluzioni de' sali di perossido di ferro, e di trasformarsi in saliretina quantevolte si tratta con un acido diluito. Chiamerò *saligenina* questo corpo cristallizzato, per rammentare la sua origine.

L'esperienza precedente sta dunque a dimostrare che gli acidi primamente convertono la salicina in saligenina e zucchero d'uva, e che poscia, prolungando l'operazione, trasformano la saligenina in saliretina. Questo fatto serve soltanto a provare che per l'azione degli acidi sulla salicina si genera una certa quantità di saligenina, ma non sarebbe un mezzo conveniente

per procacciarsene, giacchè prima che tutta la salicina sia decomposta, la maggior parte della saligenina prodotta si trova già trasformata in saliretina.

Dopo molti inutili tentativi sono stato infine assai fortunato per trovare un'altra sostanza, la quale decompone la salicina con mirabile prontezza, senza alterare i prodotti che ne derivano. Sono con ciò riuscito a procurarmi parecchie onces di saligenina, e ad esaminarla dal lato della composizione e delle proprietà, il che non avrei certamente potuto col primo mezzo.

Quello stesso principio contenuto nelle mandorle ed in molti altri semi, e conosciuto da' Chimici col nome di *sinaptasia*, il quale decompone l'amigdalina in essenza di mandorle amare, zucchero, acido formico e acido idrocianico, decompone altresì la salicina. Per isolare i prodotti che derivano da tale decomposizione bisogna osservare talune norme, le quali, sebbene semplicissime, si vogliono nonpertanto indicare. Quindi descriverò minutamente il metodo da me tenuto nel corso di queste esperienze.

In 200 parti d'acqua alla temperatura ordinaria dell'atmosfera si stemperano 50 parti di salicina ridotta in polvere finissima, e 5 parti circa di *sinaptasia*. Si sciaguatta ben bene il tutto, si riscalda ad una temperatura tra 35° e 40° in un bagno d'acqua tiepida, e si tiene per alcune ore alla stessa temperatura. La salicina a misura che si discioglie viene decomposta, e dopo l'intervallo di 10 o 12 ore si trova tutta intiera trasformata in saligenina e zucchero d'uva. Qualora si adoperano le proporzioni di sopra indicate, l'acqua non bastando a tener disciolta tutta la saligenina che si forma, ne lascia cristallizzare una porzione. Per procacciarsi il rimanente, si decanta il liquido dai cristalli e si diguazza con un egual volume d'etere in una boccia chiusa a tappo smerigliato. Poscia, decantata la soluzione eterea, si ripete lo stesso trattamento servendosi di nuovo etere, ed in ultimo si evaporano a bagno maria le soluzioni eterree riunite. Il

residuo di tale evaporazione raffreddandosi si rappiglia in una massa bianca e cristallizzata in larghe lamine, le quali all'aspetto si confonderebbero colla colesterina.

Si compie di depurare la saligenina così ottenuta sciogliendola a caldo nell'acqua distillata e facendola cristallizzare di nuovo. La saligenina è allora perfettamente pura, e si presenta cristallizzata in lamine romboidali di una bellezza sorprendente.

Invece di sinaptasia si potrebbe adoperare una emulsione di mandorle dolci: la decomposizione seguirebbe colla stessa facilità. Deggio non ostante raccomandare a coloro che si accingessero a preparare la saligenina, a non valersi di questo mezzo, giacchè andrebbero incontro a molte gravi difficoltà. Dall'una parte unitamente alla saligenina l'etere discioglie ancora l'olio grasso sospeso nell'emulsione, quindi il prodotto è impuro e colorato. Dall'altra la caseina delle mandorle coagulandosi in contatto dell'etere, rende non poco difficile la separazione del liquido eterico. Si potrebbe, tutto al più, sostituirvi una emulsione di mandorle, da cui per mezzo dell'acido acetico sia stata precipitata la caseina; ma sarà sempre preferibile l'uso della sinaptasia preparata col metodo di Robiquet. La pena che costa l'estrazione di quest'ultima sostanza è largamente compensata dalla facilità che s'incontra nella preparazione della saligenina, e dalla purezza del prodotto che si ottiene.

Riscaldando la soluzione acquosa, da cui è stata estratta tutta la saligenina per mezzo dell'etere, la sinaptasia ben presto si coagula. Il liquido evaporato a bagno maria lascia uno sciroppo denso di sapore zuccherino, il quale abbandonato a se stesso si consolida dopo qualche giorno in cristalli fungiformi, bianchi ed opachi. Questa sostanza sciolta nell'acqua e messa in contatto col lievito di birra subisce la fermentazione alcoolica, e non è altra cosa che zucchero d'uva perfettamente puro.

La saligenina si presenta il più delle volte in lamine di figura romboidale, d'aspetto perlaceo, e grasse al tatto; ovvero

in piccoli cristalli romboidali trasparenti, e senza colore. Talvolta ancora cristallizza in piccole masse mammellonari bianche ed opache, composte di lamelle microscopiche risplendenti ed iridate. Prende la prima delle due forme tutte le volte che si deposita col raffreddamento d'una soluzione satura e calda, cristallizza al contrario nell'altro modo per l'evaporazione spontanea alla temperatura comune. Non ha odore sensibile, il suo sapore è leggermente amaro, e non altera il colore della laccamuffa.

La saligenina si scioglie facilmente nell'acqua, ed in specialità nell'acqua calda; è solubilissima nell'alcoole e nell'etere. Alla temperatura di 22° quindici parti d'acqua ne disciolgono una di saligenina. Sciaguattando la soluzione si produce una schiuma abbondante, come farebbe un liquido in cui è disciolto del sapone ovvero dell'albumina.

La soluzione acquosa diguazzata con etere, cede a questo liquido tutta la saligenina che contiene. Gli acidi diluiti la trasformano in saliretina per mezzo del riscaldamento, e tale metamorfosi è molto più rapida di quella che la salicina subisce nelle stesse condizioni. Non ho mancato di verificare se in tale operazione si formasse qualche altro prodotto; perciò avendo riscaldato 6 grammi circa di saligenina con acido idroclorico diluito e separata la saliretina prodotta, evaporai il liquore acido fino a secchezza. Ottenni per residuo una traccia inapprezzabile di residuo deliquescente e di sapore amarissimo, il quale non giungeva a $\frac{1}{2}$ per cento della quantità di salicina impiegata. Onde si deduce che questa sostanza amara è un prodotto accidentale della reazione, e deriva probabilmente da un'alterazione che l'acido libero induce nella saliretina già formata.

L'acido solforico concentrato cambia la saligenina in un corpo rosso resinoso identico in tutto colla rutilina, della quale ho fatto menzione altrove.

Riscaldando la saligenina con acido nitrico concentrato si

trasforma in acido carbazotico, sviluppando gran copia di vapori nitrosi misti ad acido carbonico. L'acido nitrico debole l'altera anche all'ordinaria temperatura. La soluzione diviene di color rosso fosco, e nel tempo stesso tramanda un odor forte ed aromatico d'idruro di salicile. Neutralizzato l'acido libero con carbonato di calce, se si saggia il liquido con percloruro di ferro, si manifesta immediatamente il color violaceo caratteristico dell'idruro.

La saligenina cristallizzata non perde acqua nel vuoto, nè col riscaldamento. Esposta all'azione del calore si fonde in un liquido trasparente, il quale raffreddandosi si rappiglia in massa cristallina. Un termometro che s'immerge nella materia fusa segna 82° nel momento in cui quella comincia a cristallizzare, e resta immobile alla stessa temperatura sintantochè tutto sia consolidato. La saligenina in questa esperienza non si altera sensibilmente; ma tenuta per qualche tempo alla temperatura di 100° , se ne volatilizza una piccola quantità, la quale si sublima e cristallizza in lamelle bianche, lucentissime ed iridate. Se si spinge la temperatura fino a 140° o a 150° , in tal caso comincia ad alterarsi: si sviluppa dell'acqua con un poco d'idruro di salicile, mentre la sostanza addensandosi per gradi, diviene viscosa e della consistenza della trementina comune. Raffreddandosi in tale stato non cristallizza che difficilmente, e prima di consolidarsi resta per lungo tratto di tempo allo stato viscoso. In ultimo perde affatto la proprietà di cristallizzare, e si riduce in una specie di resina che pare identica colla saliretina.

All'ordinaria temperatura la potassa non l'altera sensibilmente, ma non ostante par chi vi si possa combinare; giacchè se dopo di aver versate poche gocce di potassa caustica in una soluzione acquosa di saligenina, si tratta coll'etere la mescolanza, e poscia si evapora il liquido etereo, non resterà traccia di saligenina. Se all'incontro, neutralizzato l'alcali per mezzo di un acido, si ripete lo stesso trattamento, dopo l'evaporazione

dell'etere si otterrà un abbondante residuo di saligenina cristallizzata.

Se si fa bollire della saligenina in una soluzione di potassa caustica, si trasforma lentamente in una materia resinosa, la quale si precipita tostochè si satura l'alcali per mezzo di un acido. Finalmente fondendo della saligenina colla potassa caustica, si sviluppa del gas idrogeno, e la massa, che sulle prime prende una tinta bruna, si scolora compiutamente. Se allora sciolto il residuo nell'acqua, si versi un acido nella soluzione, si forma un precipitato in fiocchi cristallini e leggieri, i quali raccolti e depurati con ripetute cristallizzazioni nell'acqua bollente, formano de' lunghi cristalli aghiformi di splendore argenteo, fusibili e volatili senza scomporsi. La loro soluzione colora in paonazzo i sali di perossido di ferro, ha proprietà acide e tutte le reazioni dell'acido salicilico.

Molti corpi ossidanti coll'aiuto del riscaldamento trasformano la saligenina in idruro di salicile, il quale si conosce facilmente all'odore ed all'azione che vi spiegano i sali di perossido di ferro. Quelli che più facilmente producono tale metamorfosi sono l'acido cromatico e l'ossido di argento. Anche il bicromato di potassa trasforma la saligenina in idruro coll'ebollizione, ma più lentamente de' due primi. All'incontro l'ossido rosso di mercurio non vi ha nessuna azione, ed un miscuglio di perossido di manganese e acido solforico diluito non dà altri prodotti, tranne l'acido formico e l'acido carbonico. Quest'ultima particolarità spiega abbastanza perchè non si può ottenere idruro di salicile, trattando la salicina con gli stessi agenti.

All'aria la saligenina non soffre veruna alterazione, almeno alla temperatura atmosferica; ma mescolata col nero di platino, si trasforma rapidamente in idruro di salicile. Basta incorporare insieme le due sostanze triturandole in un mortaio, ed immediatamente si fa sentire il noto odore aromatico dell'idruro, che dopo pochi istanti diviene penetrantissimo. A capo di un certo

tempo la reazione è così completa, che non resta più traccia di saligenina indecomposta. La spugna di platino produce lo stesso fenomeno, sebbene più lentamente.

A spiegare la trasformazione della saligenina in idruro sotto l'influenza de' corpi ossidanti, restava a conoscere se altri corpi si formassero contemporaneamente, e quali. Per rischiarare questo dubbio trattai circa 7 grammi di saligenina cristallizzata e pura con una mescolanza di acido solforico e bicromato di potassa sciolto in proporzionata quantità di acqua: il liquore quindi a poco cominciò ad imbrunire e a tramandare un odor soave d'idruro di salicile. Fu abbandonato a se stesso per più giorni alla temperatura dell'ambiente, ed in questo intervallo venne di quando in quando riscaldato a 40° circa in un bagno d'acqua calda. Il colore della soluzione seguì sempre ad oscurarsi, ed in ultimo diventò verde, essendosi formato del solfato di cromo. Allora, neutralizzato l'acido libero con carbonato di potassa, riscaldai la soluzione in un bagno maria a 100° circa, e si la feci evaporare, che si ridusse a metà. Ciò fatto, vi aggiunsi del carbonato di potassa in eccesso, e filtrai il liquido per separarne il sesquiossido di cromo precipitato, indi lo tirai a secco, evaporandolo a bagno maria, e trattai ripetute volte con alcoole il residuo di tale evaporazione. Esaminando le sostanze saline che l'alcoole avea ricusato di sciogliere, vi rinvenni del solfato, del cromato e del carbonato di potassa, ma nessun vestigio di materia organica. D'altra parte le soluzioni alcooliche riunite ed evaporate a secco, lasciarono delle tracce inapprezzabili di un residuo giallo salino, che mi presentò tutte le reazioni del saliciluro di potassio. Risulta adunque da tale sperienza che trattando la saligenina coi corpi ossidanti, eccettuato l'idruro di salicile, non si formano altre materie organiche.

Volli inoltre certificarmi se dall'ossidazione della saligenina nascesse dell'acido carbonico; per la qual cosa in un tubo graduato e pieno di mercurio introdussi del gas ossigeno e quindi

un miscuglio fatto nello stesso momento di saligenina e nero di platino. Notato il volume del gas, abbandonai il tutto in questo stato. A capo di circa 12 ore, tornato ad osservare se mutamento alcuno fosse seguito, trovai alquanto scemato il volume dell'ossigeno; ma facendovi penetrare una concentrata soluzione di potassa non mi venne fatto di notare ulteriore diminuzione. In questa esperienza l'alcali combinandosi coll'idruro colorò la soluzione in giallo. Possiamo adunque concludere che non si era formato acido carbonico, e che la saligenina per trasformarsi in idruro di salicile non aveva fatto altro che appropriarsi una certa quantità di ossigeno, il quale, come appresso verrà dimostrato, s'impiega a convertire in acqua due equivalenti d'idrogeno della saligenina.

Assicuratomi per tal modo che durante l'ossidazione della saligenina non si formano altre sostanze carburate, tranne l'idruro di salicile, devo necessariamente concludere che tutto il carbonio della saligenina passa nell'idruro, e che per conseguenza contengono entrambi lo stesso numero d'equivalenti di carbonio. Ora essendo l'idruro di salicile composto di $C^{14}H^6O$, come a suo luogo sarà ampiamente dimostrato, anche la saligenina deve contenere 14 equivalenti di carbonio. Non essendo riuscito a combinare la saligenina con altre sostanze in guisa da formare de' composti a proporzioni costanti, il fatto precedente diviene preziosissimo per la determinazione della sua formula.

Calcolando su questo dato i risultati delle analisi della saligenina, si trova che la sua composizione è rappresentata esattamente dalla formula $C^{14}H^6O$, la quale non differisce da quella dell'idruro che per contenere due equivalenti d'idrogeno di più. Ma indipendentemente da tali considerazioni, si vedrà in seguito questa stessa formula della saligenina pienamente confermata dalla composizione di tutti i suoi derivati.

Il cloro scompone rapidamente la saligenina, trasformandola in una materia resinosa di color giallo rossastro. Quest'ultima

per l'azione prolungata del gas cloro si solidifica, e si converte in un prodotto cristallino particolare, il quale dal suo canto torna a diventar liquido prolungando lo stesso trattamento. La natura di questa metamorfosi e i prodotti che da essa derivano saranno discorsi nel seguito di questa memoria, in un capitolo speciale. Il bromo vi esercita un'azione analoga, almeno dà origine agli stessi fenomeni, e i prodotti somigliano ai precedenti.

La saligenina si discioglie nell'ammoniaca liquida meglio assai che nell'acqua, e sulle prime non soggiace ad alterazione visibile. Nondimeno lasciando la soluzione a contatto dell'aria, si colora gradatamente in verde smeraldo. Questo coloramento è peraltro fugacissimo. Gli acidi lo distruggono cambiandolo in roseo, e gli alcali lo ristabiliscono. Riscaldando la soluzione finchè bolla, si scolora immediatamente, e poscia raffreddandosi torna a colorarsi.

La saligenina non dà precipitati coi sali di piombo neutri, coi sali di argento, di rame, di calce, di barite, di zinco, col sublimato corrosivo, col tartaro emetico. L'acetato basico di piombo precipita in bianco la sua soluzione acquosa, sebbene imperfettamente, ed il precipitato è composto di saligenina e ossido di piombo. Feci più volte l'analisi di questo prodotto, ed altrettante n'ebbi risultati diversi, nè mai mi fu dato di ottenere un composto dotato di una composizione costante.

Il percloruro di ferro, ed in generale i sali che hanno per base il perossido di questo metallo, colorano in azzurro vivacissimo la soluzione acquosa di saligenina. Tal colore è affatto distrutto dagli acidi liberi, dal cloro e dal riscaldamento; però la reazione in esame non si manifesta, se il sale di ferro che si adopera non è perfettamente neutro.

L'esame di questo composto azzurro condurrebbe senza dubbio a risultati importanti, qualora si pervenisse ad isolarlo. Nella speranza di riuscirvi, mescolai della saligenina e del percloruro di ferro, disciolti entrambi nell'alcoole o nell'etere; ma

in ambi i casi osservai, non senza meraviglia, che invece del bel color turchino di sopra rammentato, la mescolanza prendeva una leggerissima tinta olivastro. Anzi notai che affondendo dell'alcoole ad una soluzione azzurra del composto mentovato, il colore di quella, mano mano digradando, finiva in ultimo per restare distrutto, e veniva rimpiazzato dalla tinta olivastro dianzi notata. Ond'è evidente che la reazione della saligenina sul percloruro di ferro non si sviluppa che in presenza dell'acqua.

La saligenina è una materia di difficilissima combustione; però la sua analisi sarebbe impraticabile se non si avesse l'accortezza di terminarla in una corrente di gas ossigeno, il quale finisce di bruciare qualche traccia di carbone lasciata incombusta dall'ossido di rame. Per ottenere uno sviluppo di ossigeno puro, si mettono pochi grammi di clorato di potassa fuso in fondo del tubo destinato alla combustione della materia organica, e sul finire dell'analisi si scalda la porzione del tubo che contiene il clorato. Ho già fatto notare che per l'azione del riscaldamento la saligenina si trasforma da ultimo in saliretina. Di qui procede la difficoltà che presenta la sua combustione, giacchè l'analisi elementare della saliretina è quasi così difficile come quella del litantrace. Contuttociò a forza di precauzioni ho potuto ottenere de' risultati, che per quanto è sperabile concordano con quelli del calcolo, come si potrà giudicare dai numeri seguenti.

I. Da 0^g,5585 di saligenina ottenni 0,216 di acqua e 0,800 di acido carbonico.

II. 0^g,2585 della stessa sostanza produssero 0,1405 di acqua e 0,591 di acido carbonico. 100 p. di saligenina contengono

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	67, 55	67, 57	67, 74
Idrogeno	6, 68	6, 54	6, 45
Ossigeno	25, 77	25, 89	25, 81.

Saliretina. — Questa sostanza si può preparare in due modi diversi. Disciogliendo della salicina nell'acido solforico o idroclorico diluiti, la soluzione si opera con maggior facilità e più prontamente che nell'acqua pura. Il liquido che ne risulta è trasparente e senza colore. Dopo 20 o 24 ore di riposo se vi si affonde dell'acqua, si forma immediatamente un precipitato bianco o di color carnicino e polveroso, che ha l'aspetto di una resina. Questa sostanza è la saliretina idrata.

Si può ancora preparare la saliretina riscaldando a bagno maria una soluzione acquosa di salicina resa leggermente acida con qualche goccia di acido idroclorico. In questo caso si può far uso di un acido molto diluito, mentre nel primo è indispensabile un discreto grado di concentrazione; perciò la saliretina che si prepara col primo processo va di raro esente da un principio di alterazione, mentre coll'altro si ottiene molto più pura. Prima che il liquido abbia acquistato una temperatura di 100° la saliretina si comincia a produrre e si riunisce in una massa resinosa e semifusa, che si toglie con una spatolina di vetro a misura che si forma.

Così ottenuta, talvolta è bianca affatto, ma più spesso giallognola, sovente di color carnicino. In generale può dirsi che il suo colore varia secondo il grado di purezza della salicina e la concentrazione dell'acido onde si è fatto uso. Più la salicina è pura, più l'acido è diluito e più ancora il colore del prodotto si avvicina al bianco: al contrario la salicina non ben depurata fornisce un prodotto giallo; e se si adopera un acido alquanto concentrato il colore della sostanza è roseo.

La saliretina è del tutto insolubile nell'acqua, ma è solubile nell'alcoole, nell'etere e nell'acido acetico. Anche la potassa e la soda caustiche la disciolgono; gli acidi la precipitano sotto forma d'un corpo bianco, voluminoso e semitrasparente.

L'acido solforico concentrato colora la saliretina in rosso di sangue, trasformandola in rutilina. L'acido nitrico la trasmuta in acido carbazotico col riscaldamento.

Tentai più volte l'analisi di questa sostanza, ma sempre indarno. I risultati che ottenni si discostano moltissimo da un prodotto all'altro, sicchè ho dovuto abbandonare l'idea di determinare la sua composizione quantitativa per mezzo dell'analisi elementare. Dall'una parte è quasi impossibile scacciare dalla saliretina tutta l'acqua che contiene, senza scomporla, dall'altra la sua combustione non è mai totale, per cui una porzione di carbonio sfugge sempre all'analisi.

Avendo osservato che la saligenina trattata cogli acidi si trasforma prontamente in saliretina, senza altro prodotto, ho cercato di stabilire la composizione di quest'ultima con un'esperienza indiretta, partendo dalla nota formula della saligenina, e dalla quantità di acqua che questa abbandona nel trasformarsi in saliretina.

In un'esperienza di tal natura 1^g,044 di saligenina trattata con acido idroclorico diluito fornì 0^g,8855 di saliretina disseccata tra 120° e 150° in una corrente d'aria secca. Secondo questo dato, 100 p. di saligenina lasciano sviluppare 15,59 di acqua per passare allo stato di saliretina, cioè due equivalenti. Laonde se dalla formula della saligenina si sottrae l'idrogeno e l'ossigeno di due equivalenti d'acqua, ciò che resta sarà la formula della saliretina:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}^{14} \text{H}^8 \text{O}^4 & = & \text{Saligenina} \\ - \text{H}^2 \text{O}^2 & = & 2 \text{ eq. di acqua} \\ \hline \text{C}^{14} \text{H}^6 \text{O}^2 & = & \text{Saliretina.} \end{array}$$

La saliretina ha per conseguenza la stessa composizione che l'essenza di mandorle amare, la benzoina e gli altri corpi isomeri con questi ultimi.

Acido clorofenisico. — Facendo passare del gas cloro in una soluzione acquosa di saligenina, il liquido s'intorbidisce e comincia a depositare una specie di resina, che sulle prime è di color giallo, poscia divien rossa e si raduna in fondo. Per favorire

l'azione chimica giova introdurre il liquido in una boccia smerigliata, di un volume 4 o 5 volte maggiore di quello della soluzione, farvi passare del cloro a traverso, e diguazzare la mescolanza per facilitare l'assorbimento del gas. La soluzione si carica a poco a poco di acido idroclorico, la sua temperatura s'innalza di alquanti gradi, finalmente si vede comparire un deposito cristallino, bianco e voluminoso in seno del liquido, e nel tempo stesso il corpo resinoso dianzi rammentato si assoda in massa cristallina di color giallo-rossastro. Il prodotto essenziale dell'operazione precedente è solido e cristallizzato; ma vi sono unite delle quantità variabili di una materia oleosa, di color giallo-aranciato, la quale tinge tutta la massa del suo colore.

La purificazione del corpo cristallizzato presenta delle difficoltà insormontabili, e non mi è riuscito ottenerla in una maniera assoluta. Il metodo che ho sperimentato migliore consiste nel sottomettere il prodotto brutto a ripetute distillazioni sull'acido solforico concentrato. La maggior parte della sostanza oleosa resta in tal modo carbonizzata e distrutta, sviluppando acido idroclorico ed acido solforoso in abbondanza: il corpo cristallizzato, al contrario, distilla senza aver sofferto alterazione di sorta. Dopo tre o quattro di tali distillazioni, il prodotto che prima era di color rosso, è appena giallo. Si fa fondere nell'acqua bollente e si agita, rinnovando il liquido finchè quest'ultimo cessa di colorarsi in porpora; allora si lascia solidificare, si asciuga e si distilla solo. Lo stesso trattamento dovrebbe rinnovarsi una seconda ed anche una terza volta dove il prodotto non fosse del tutto puro e si mostrasse tuttora colorato.

La sostanza in esame, recentemente ottenuta, si presenta in massa cristallina, semitrasparente e quasi affatto priva di colore. Il suo odore è penetrantissimo e persistente. Lasciata in vasi chiusi, si trova dopo un certo tempo parzialmente sublimata in minutissimi cristalli aciculari, che restano attaccati all'interna superficie del vaso e sui pezzi della stessa sostanza. Col tempo tutto finisce per cristallizzare.

Non si discioglie sensibilmente nell'acqua all'ordinaria temperatura, ed è appena solubile nell'acqua bollente. Al contrario è solubilissima nell'alcoole, nell'etere, negli olii grassi e volatili, e nella potassa caustica. L'ammoniaca la discioglie egualmente: la soluzione è gialla, e coll'evaporazione spontanea produce degli aghetti cristallini dello stesso colore.

Alla temperatura di 58° si fonde in un liquido trasparente che ha il colore e l'aspetto dell'olio di uliva, e col raffreddamento cristallizza. A 256° bolle e si volatilizza, senza che la temperatura s'innalzi in tutta la durata dell'operazione, lasciando in ultimo una traccia inapprezzabile di residuo carbonoso. Il suo vapore si accende facilmente e brucia con fiamma cerchiata di verde, la quale spande vapori di acido idroclorico.

Le proprietà della sostanza in esame sono quelle stesse che il sig. Laurent ha riconosciute nell'acido clorofenisico, da lui ottenuto sottoponendo l'acido fenico all'azione del cloro. La composizione elementare conduce esattamente alla formula dell'acido clorofenisico, la quale è $\text{HO} + \text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^5 \text{O}$ per l'acido libero; quindi non si può dubitare dell'identità de' due corpi.

Le analisi seguenti sono state fatte su due prodotti diversi:

1.° Prodotto.

0g, 2435 Acido clorofenisico diedero
0, 041 Acqua
0, 5195 Acido carbonico.

0g, 271 Acido clorofenisico diedero
0, 585 Cloruro d'argento.

2.° Prodotto.

0g, 2595 Acido clorofenisico
0, 0425 Acqua
0, 545 Acido carbonico.

0g, 298 Acido clorofenisico
0, 6505 Cloruro d'argento.

Questi dati tradotti in centesimi, menano alla composizione infrascritta:

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	55,78	56,04	56,50
Idrogeno	1,87	1,82	1,52
Cloro	55,07	55,85	55,86
Ossigeno	9,28	8,29	8,12.

Vedremo in seguito altri composti clorurati, i quali evidentemente derivano dalla reazione del cloro sulla saligenina, e ciò non ostante non si possono ottenere esponendo la saligenina libera all'azione diretta del cloro. Tali composti hanno origine quando si fa passare del cloro in una mescolanza di acqua e di salicina, e restano combinati collo zucchero. I nuovi prodotti si riferiscono allo stesso tipo della salicina, e si decompongono allo stesso modo in contatto della sinaptasia. Si profitta appunto di tale proprietà per procacciarsi i composti clorurati della saligenina, che precedono la sua trasformazione in acido clorofenisico.

SULLA COSTITUZIONE CHIMICA DELLA SALICINA.

Da tutto quel che precede si raccoglie essere la salicina un composto naturale di due diverse sostanze organiche isolabili, cioè la saligenina e lo zucchero d'uva. La sua formula dipende necessariamente da tale composizione; mentre



L'accordo che si osserva tra la composizione calcolata e i risultati delle analisi conferma sempre più l'esattezza della formula adottata, come si rileva dall'annesso confronto:

	I.	II.	III.
Salicina impiegata	0,406	0,571	0,276
Acqua ottenuta	0,255	0,214	0,160
Acido carbonico ottenuto	0,817	0,758	0,554.

Secondo questi dati, 100 parti di salicina devono contenere:

	I.	II.	III.
Carbonio	54,87	54,24	54,75
Idrogeno	6,56	6,59	6,45
Ossigeno	58,77	59,57	58,84.

Il calcolo darebbe:

Carbonio	54,55
Idrogeno	6,29
Ossigeno	59,16.

Sicchè l'accordo non potrebbe essere più soddisfacente. Inoltre vari Chimici, come Erdmann e Marchand, Mulder, Liebig, hanno ripetuto dopo di me l'analisi della salicina, e sono giunti agli stessi risultati; sicchè la composizione di questa sostanza si può riguardare oramai come ben conosciuta.

I numerosi prodotti che risultano dalla decomposizione della salicina sono identici con quelli che lo zucchero e la saligenina forniscono, ciascuno separatamente, quando si sottopongono alle stesse reazioni. Quindi le svariate metamorfosi che la salicina è capace di subire si possono in modo semplicissimo dedurre da quelle de' suoi componenti.

Per rendere più evidente questo fatto fondamentale della sua storia, ho aggiunto qui appresso un quadro comparativo de' prodotti che si formano per l'azione degli stessi reagenti sulla saligenina, sullo zucchero, e sulla salicina.

<i>Reagenti adoperati</i>	<i>Prodotti della saligenina</i>	<i>Prodotti dello zucchero d' uva</i>	<i>Prodotti della salicina</i>
Acido cromico.	Idruro di salicile	Acido formico e carbonico . . .	Idruro di salicile, acido formico, acido carbonico.
Acido solforico e biossido di manganese . .	Acido formico e carbonico .	Acido formico e carbonico . . .	Acido formico e carbonico.
Acido nitrico concentrato .	Acido carbazotico	Acido ossalico .	Acido carbazotico e acido ossalico.
Potassa in fusione	Acidosalicilico.	Acido ossalico .	Acido salicilico e acido ossalico.
Acidi diluiti .	Saliretina. . .	Zucchero d'uva.	Saliretina e zucchero d'uva.
Acido solforico concentrato .	Rutilina . . .	Zucchero d'uva.	Rutilina e zucchero d'uva?

Onde si vede chiaramente, che la salicina decomponendosi produce quelli stessi corpi che separatamente risultano dalla decomposizione della saligenina e dello zucchero. Ed ecco come la storia di questa sostanza, apparentemente così complicata, è divenuta di una mirabile semplicità, dappoichè si conosce la natura de' suoi componenti immediati.

Noi ignoriamo tuttavia l'intima costituzione della più gran parte de' corpi organici: però la loro storia ci sembra oscura, molte delle loro metamorfosi incomprensibili. Verrà tempo per altro in cui potremo precisare quali trasformazioni una sostanza organica è capace di subire ed in quali circostanze; come appunto in Chimica minerale null'altro sapendo della storia di un sale, che l'acido e l'ossido da cui è composto, possiamo nientedimeno additarne i principali caratteri, e antivedere l'azione che vi spiegherà tale o talaltro reagente. Ma per arrivare a così fatto intendimento è mestieri conoscere quali sono i componenti immediati delle materie organiche; bisogna poterli otte-

nere isolati, per esaminare i loro caratteri e i prodotti delle loro reazioni. Ora questo scopo, comechè difficile a conseguirsi, è non pertanto il segno cui mirano concordemente i lavori di più illustri Chimici moderni. Quindi dobbiamo attenderci che i loro sforzi non siano per riuscir vani, soprattutto dove si ponga mente ai rapidi progressi che la Chimica organica ha fatti in questi ultimi anni, ed all'attività meravigliosa colla quale si lavora oggigiorno.

Intanto i fatti relativi alla storia della salicina, e soprattutto le varie trasformazioni onde questa sostanza è capace, tracciano naturalmente il metodo che si potrebbe tenere per indagare la natura delle altre che colla salicina hanno qualche somiglianza. Ecco un principio che mi ha servito di guida in questa lunga serie di ricerche, e che io credo applicabile a molti casi speciali.

Le sostanze organiche di una costituzione molto semplice, come, a modo d'esempio, lo zucchero; i corpi della serie degli alcoli e i loro derivati; i congeneri dell'acido acetico, dell'acido benzoico, la glicerina, gli acidi grassi ec. rappresentano in Chimica organica i composti binarii della Chimica minerale, cioè gli acidi, gli ossidi, i cloruri, i solfuri ec. I corpi di questa categoria decomponendosi sotto l'influenza di un dato agente, passano per diversi gradi di alterazione consecutiva, ed in ultimo si trasformano in un prodotto unico e caratteristico di quella reazione. Lo zucchero trattato con acido nitrico si converte prima in acido saccarico, quindi in acido ossalico. L'acido stearico messo nelle medesime condizioni produce successivamente dell'acido margarico, dell'acido suberico, dell'acido succinico. L'acido fenico finisce per trasformarsi in acido carbazotico. Quindi i prodotti caratteristici che si ottengono facendo agire l'acido nitrico sullo zucchero, sull'acido stearico, sull'acido fenico sono corrispondentemente l'acido ossalico, l'acido succinico, l'acido carbazotico.

Al contrario le materie organiche che si chiamano complesse, coniugate o copulate, siano indifferenti come la salicina, l'amigdalina, la florizzina; siano di natura acida come l'acido urico, l'acido tartrico, l'acido citrico ec., corrispondono le une ai sali neutri, le altre ai sali acidi della Chimica minerale. In tutti i casi decomponendosi ingenerano corpi di natura diversa, i quali derivano dalla metamorfosi de' loro principii componenti. Per questa ragione gli ultimi prodotti della decomposizione della stearina sotto l'influenza dell'acido nitrico sono l'acido ossalico e l'acido succinico, il primo de' quali deriva dalla glicerina, il secondo dall'acido stearico. Sottoponendo la stearina alla distillazione, oltre i gas carburati che si sviluppano e che risultano indistintamente dalla distruzione ignea di ogni materia organica, si raccoglie nel recipiente dell'acido margarico e dell'acroleina. Infine in ogni reazione si mostrano i prodotti della metamorfosi de' corpi componenti la stearina. L'acroleina deriva dalla glicerina, l'acido margarico dall'acido stearico.

Ciò posto, quantevolte esaminando una materia organica si ottengono in ciascuna reazione prodotti diversi, e non aventi nessun rapporto di somiglianza, non è possibile che tali prodotti abbiano un'origine comune: lo stesso corpo non può produrre simultaneamente acido carbazotico ed acido ossalico, acido margarico ed acroleina. Se questo caso si presenta, è segno che la sostanza primitiva è un composto di corpi differenti; e bisogna indagare la natura di questi dalle stesse loro metamorfosi, come nelle analisi de' composti minerali dalle reazioni che si ottengono si rimonta alla conoscenza de' corpi da cui sono prodotte. Se un tal metodo d'investigazione diventasse in Chimica organica di un uso generale, ne seguirebbero due principalissimi vantaggi. Primieramente si moltiplicherebbero le indagini per chiarire la natura de' corpi ancora mal conosciuti. Secondariamente, anzichè vagare in vane speculazioni, le ipotesi relative alla costituzione de' corpi si troverebbero circoscritte ne' limiti segnati dall'esperienza.

AZIONE DEL CLORO SULLA SALICINA.

Il cloro spiega sulla salicina un'azione diversa a seconda delle circostanze che accompagnano la reazione. Per la qual cosa si ottengono prodotti differenti secondo che si opera a secco ovvero in presenza dell'acqua, a caldo ovvero alla temperatura atmosferica.

Quando si fa passare del gas cloro sulla salicina cristallizzata, comincia immediatamente a svilupparsi gran quantità di acido idroclorico, e nel tempo stesso la salicina si converte gradatamente in una sostanza resinoide rossastra della consistenza della trementina comune. Un risultato presso a poco identico si ottiene facendo passare del gas cloro in una soluzione di salicina riscaldata ad una temperatura di circa 80°. Nientedimeno il corpo resinoide che si forma nelle condizioni accennate è un prodotto di alterazione, il quale risulta dall'azione combinata del cloro e dell'acido idroclorico, come appresso si vedrà.

Clorosalicina. — Per evitare siffatte complicazioni ed ottenere allo stato puro i prodotti che derivano immediatamente dall'azione del cloro sulla salicina, bisogna condurre l'operazione nel modo che passo a descrivere. Si riduce la salicina in polvere finissima, e si stempera in una quadrupla quantità di acqua; poscia nella mescolanza si fa passare senza interruzione una corrente di gas cloro, il quale prima di arrivare sulla salicina passa per una boccia d'acqua, ove lascia ogni vestigio di acido idroclorico. La salicina mano mano si discioglie, il liquido diventa di color giallo, ed acquista reazioni leggermente acide dovute all'acido idroclorico che si genera durante la reazione. A capo di certo tempo la soluzione che prima era trasparente, s'intorbidisce, e comincia a precipitarsi una sostanza cristallina d'aspetto perlaceo e di color bianco traente al giallo. Questo precipitato cresce rapidamente, talchè in poco tempo tutto si

riduce in una specie di poltiglia, nella quale il gas passa con molta difficoltà. Questo corpo cristallizzato costituisce il primo prodotto dell'azione del cloro sulla salicina: lo distinguerò dagli altri col nome di *clorosalicina*.

Per depurarlo si filtra a traverso un pezzo di tela fitta, si comprime il residuo per separarne l'acqua madre, si lava con un po' d'acqua fredda e si pone a seccare fra carta sugante. Ciò fatto, si polverizza la massa disseccata, s'introduce in una boccia a tappo smerigliato, vi si affonde dell'etere, e si diguazza la mescolanza. L'etere discioglie qualche traccia di una sostanza resinosa giallo-rossastra, e lascia intatta la clorosalicina in polvere bianca. Per averla cristallizzata basta disciolarla nell'acqua bollente, finchè questa ne sia satura, ed abbandonare la soluzione ad un tranquillo raffreddamento.

Si potrebbe ancora purgarla dalla resina rossastra facendo cristallizzare il prodotto bruto in una debole soluzione di ammoniaca. Nondimeno con questo processo il liquido si colora in bruno, ed i cristalli ancora si mostrano leggermente colorati, almeno dopo la prima cristallizzazione.

La clorosalicina è una sostanza leggiera, cristallizzata in lunghi aghi asbestiformi, solubile nell'acqua e nell'alcoole, insolubile nell'etere. Esposta all'azione del calore prima perdo l'acqua di cristallizzazione, poscia si fonde in un liquido trasparente, in ultimo si scompone, sviluppando vapori di acido idroclorico e lasciando un residuo di carbone rigonfiato e poroso. Il suo sapore è amaro come quello della salicina, e non ha punto odore quando è pura.

L'acido solforico concentrato la discioglie in un liquido di color rossastro. Gli acidi diluiti la trasformano col riscaldamento in una sostanza resinosa gialla, che contiene tutto il cloro della clorosalicina, ed in zucchero d'uva che resta disciolto nel liquido. Le soluzioni alcaline la disciolgono abbondantemente senza scomporla, cosicchè, neutralizzato l'alcali per mezzo di un acido, la clorosalicina torna a cristallizzare.

La sinaptasia opera su questa sostanza come sulla salicina, e però dopo poche ore di contatto la scompone totalmente. Il liquido rende azzurre le soluzioni de' sali di perossido di ferro, e contiene dello zucchero e della clorosalicigenina, cioè della saligenina in cui un equivalente di cloro tiene il luogo di un equivalente d'idrogeno. Trattando con etere la soluzione mista, si arriva ad estrarre tutta la clorosalicigenina. Il liquido acquoso evaporato lascia lo zucchero d'uva. Infine si riproducono in questa occasione tutti i fenomeni che si osservano nella decomposizione della salicina, e si ottengono gli stessi prodotti, salvo la saligenina, che è surrogata dalla clorosalicigenina.

La clorosalicina è per conseguenza composta di zucchero d'uva e di clorosalicigenina, e si risolve ne' suoi componenti immediati per l'azione degli stessi corpi che scompongono la salicina. Il cloro adunque reagendo sulla salicina non attacca lo zucchero, ma spiega tutta la sua azione sulla saligenina, rimpiazzando porzione dell'idrogeno di quella. Secondo questi dati la formula della clorosalicina anidra dev'essere



la quale non differisce da quella della salicina che per contenere un equivalente di cloro invece di un equivalente d'idrogeno.

La clorosalicina cristallizzata contiene inoltre 4 equivalenti d'acqua, che si sviluppano alla temperatura di 100°. Difatto 18,0545 di questa sostanza riscaldati per molto tempo fra 100° e 110° in una corrente d'aria secca, provarono una perdita di 08,107, o sia 10,14 d'acqua per cento. La quantità calcolata sulla formula $C^{26} H^{17} O^{14} Ch + 4Aq$ sarebbe 10,10. D'altra parte

I. 08,5195 Clorosalicina cristallizzata produssero 0,285 acqua e 0,828 acido carbonico.

II. 0,5155 idem 0,176 acqua e 0,505 acido carbonico.
0,9855 idem 0,5975 cloruro d'argento.

Onde si cava per 100 parti di clorosalicina cristallizzata:

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	45, 46	45, 65	45, 76
Idrogeno	6, 09	6, 20	5, 89
Ossigeno	40, 49	40, 19	40, 59
Cloro	9, 96	9, 96	9, 96.

Biclorosalicina. Questa sostanza somiglia moltissimo alla precedente, tanto per il metodo con cui si prepara, quanto pei suoi caratteri particolari. Differisce dalla salicina inquantochè due equivalenti di cloro vi tengono il luogo di due equivalenti d'idrogeno, e per questa ragione le ho dato il nome di *biclorosalicina*.

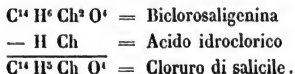
Per prepararla si può far passare del cloro sul composto precedente ridotto in polvere e stemperato nell'acqua, ovvero sulla salicina stessa, fintantochè sia cessato ogni indizio di azione chimica. Come l'operazione è abbastanza lunga, si risparmia molto tempo valendosi del mezzo seguente. Si ripartisce la quantità di salicina destinata all'esperienza in due bocce spaziose munite di tappo smerigliato, si mette in ciascuna una certa quantità di acqua, e si agita per favorire la mistione dei due corpi. Poscia si comincia a far passare del cloro in una delle bocce, e si continua tanto che il gas viene assorbito con rapidità. Quando l'azione chimica comincia a rallentarsi, si aspetta che la boccia sia piena di gas, si chiude col suo turaccio e si diguazza vivamente: il cloro viene per tal modo completamente assorbito, nel liquido si discioglie dell'acido idroclorico, e la salicina si va mano mano clorurando. Mentre ciò si pratica dall'una parte, dall'altra si fa passare del cloro nella seconda bottiglia, sulla quale si ripetono le stesse operazioni che sono state fatte sulla prima, e così si continua a fare alternativamente finchè il cloro non vi ha più azione. Verso la fine, essendo lentissimo l'assorbimento, per favorirlo giova esporre il mi-

scoglio all'azione de' raggi solari diretti. Quando, malgrado tale precauzione, il liquido cessa di scolorarsi, e nell'interno della boccia persiste il colore giallo verdastro caratteristico del cloro, l'operazione si può riguardare come finita.

Il prodotto bruto è giallo, e per depurarlo si tiene lo stesso metodo che s'impiega per depurare il composto precedente, cioè si tratta prima coll'etere e poscia si fa cristallizzare sciogliendolo nell'acqua calda.

Allo stato puro la biclorosalicina forma de' lunghi aghi setosi, bianchi come la neve, che sembrano de' prismi quadrangolari. Nell'acqua fredda è appena solubile, nell'acqua calda pochissimo; discretamente nell'alcoole, quasi insolubile nell'etere. Il suo sapore è amaro, e non ha punto odore.

Riscaldata a 100° abbandona tutta l'acqua di cristallizzazione che contiene, cioè due equivalenti. Ad una temperatura maggiore si fonde in un liquido trasparente, il quale raffreddandosi si solidifica in massa vetrosa, senza indizio di cristallizzazione. Ad un più forte grado di calore si scompone, producendo de' vapori infiammabili che bruciano con fiamma cerchiata di verde, e lascia un residuo carbonoso. Colla distillazione si trasforma in un liquido acido, in fondo al quale si deposita un olio colorato. Il liquido tinge in paonazzo il sesquicloruro di ferro, e tale reazione pare dovuta ad un po' di cloruro di salicile. Difatti vedremo tra poco essere la biclorosalicina composta di zucchero e di un'altra sostanza la quale deriva dalla clorurazione della saligenina, e differisce da quella perchè al posto di due equivalenti d'idrogeno ve ne sono altrettanti di cloro. Quest'ultima ha una composizione rappresentata dalla formula $C^{14}H^6Cl^2O^4$, dalla quale sottraendo un equivalente di acido idroclorico, resta esattamente del cloruro di salicile:



Da ciò s'intende come per l'azione di un'alta temperatura la biclorosaligenina decomponendosi si possa risolvere in due altri prodotti più stabili, cioè il cloruro di salicile e l'acido idroclorico.

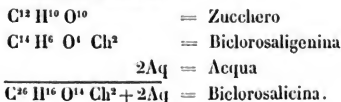
La soluzione acquosa di questa sostanza non è punto alterata dal nitrato d'argento, dai sali di mercurio, di piombo e di rame. Non ha azione alcuna sulle carte reagenti, e non colora il sesquicloruro di ferro.

L'acido solforico concentrato discioglie la biclorosalicina senza colorarsi. Gli acidi diluiti la trasformano in una resina di color rossastro, e nel liquido resta disciolto dello zucchero d'uva, il quale si può isolare collo stesso metodo che ho indicato per ottenere lo zucchero dalla salicina decomposta cogli stessi agenti.

Qualora si mette della biclorosalicina ridotta in polvere in una soluzione acquosa di sinaptasia, a capo di poco tempo si osservano fenomeni in tutto simili a quelli che si notano colla salicina e colla clorosalicina poste nelle stesse condizioni. La biclorosalicina decomponendosi si risolve in zucchero e biclorosaligenina, ed il liquido saggiato col percloruro di ferro prende un color turchino carico, somigliantissimo a quello che produce la saligenina. Contuttociò la decomposizione in tal caso è molto limitata, e si arresta probabilmente dacchè la soluzione è saturata di biclorosaligenina. Ora quest'ultima sostanza essendo appena solubile nell'acqua all'ordinaria temperatura, la quantità che se ne forma dev'essere di necessità tenuissima.

La potassa disciolta nell'acqua non altera la biclorosalicina, ma la rende molto più solubile che non sarebbe nell'acqua pura. Neutralizzato l'alcali per mezzo di un acido, la sostanza cristallizza.

La biclorosalicina contiene



I risultati delle analisi concordano coi numeri indicati dalla teoria.

I. 0^g,505 Biclorosalicina produssero 0,139 acqua e 0,465 acido carbonico.

II. 0,414 Idem 0,191 acqua, 0,652 acido carbonico.

0,481 Idem 0,5695 cloruro d'argento.

Onde si cava la composizione seguente:

	Esperienza		Calcolo
	I.	II.	
Carbonio	41,67	41,65	41,95
Idrogeno	5,09	5,12	4,84
Cloro	18,95	18,95	18,82
Ossigeno	54,29	54,30	54,41.

Per l'acqua di cristallizzazione ottenni, in due esperienze diverse, 4,95 e 5,04 per cento: il calcolo darebbe 4,84.

All'ordinaria temperatura il cloro non ha nessuna azione sul composto precedente; ma se si riscalda il liquido senza interrompere lo sviluppo gassoso, ad un certo periodo dell'operazione si precipita un corpo resinoso di color rosso. Quest'ultimo sebbene contenga più cloro della biclorosalicina, nondimeno non è il prodotto di una clorurazione ulteriore, ma proviene semplicemente dalla decomposizione della biclorosalicina operata dall'acido idroclorico libero formatosi nel liquido, e si può ottenere direttamente scaldando la biclorosalicina in una soluzione di acido idroclorico, o di altro acido.

Perclorosalicina. — Volendo produrre un composto più clorurato de' precedenti, bisogna adunque far passare del cloro sulla biclorosalicina ad una temperatura maggiore dell'ordinaria, e preservare il prodotto dall'azione decomponente dell'acido idroclorico. Per sodisfare a tali condizioni si scioglie della biclorosalicina nell'acqua scaldata tra 60° e 80°, si mettono nella soluzione de' pezzetti di marmo, e si comincia a farvi passare del

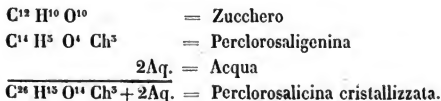
cloro, cercando di mantenere la temperatura del liquido fra i limiti di sopra accennati per tutta la durata dell'operazione. Il cloro viene assorbito; si forma dell'acido idroclorico, il quale non appena prodotto resta neutralizzato dal marmo; finalmente comincia a precipitarsi una sostanza gialla e cristallina, che è la perclorosalicina impura.

Per depurarla si diguazza un paio di volte con etere il prodotto bruto dell'operazione precedente, poscia si fa cristallizzare disciogliendolo in un miscuglio bollente di acqua e di alcoole. La perclorosalicina così ottenuta si presenta in aghetti corti e di color gialliccio, i quali probabilmente finirebbero per diventare bianchi del tutto dopo ripetute cristallizzazioni.

La perclorosalicina è quasi affatto insolubile nell'acqua fredda, e si scioglie pochissimo nell'acqua bollente: il suo miglior dissolvente è l'alcoole acquoso. Il suo sapore è amaro, e non ha odore quando è pura.

Riscaldata a 100° perde due equivalenti di acqua di cristallizzazione; ad una temperatura maggiore si fonde, in ultimo si scompone.

La composizione di questa sostanza disseccata a 100° conduce ad una formula, che differisce da quella della salicina perchè 5 equivalenti d'idrogeno vi sono rimpiazzati da altrettanti equivalenti di cloro. Si può adunque ritenere come un composto di zucchero d'uva e di perclorosaligenina, che è quanto dire, saligenina in cui tre equivalenti di cloro stanno invece di tre equivalenti d'idrogeno. Oltre a ciò la perclorosalicina cristallizzata contiene, come il composto precedente, due equivalenti di acqua di cristallizzazione eliminabili alla temperatura di 100° , dimodochè tutti i suoi elementi riuniti danno:



Le analisi ed il calcolo conducono concordemente agli stessi risultati, come si può dedurre dai numeri seguenti:

I. 0,566 Perclorosalicina produssero 0,145 acqua e 0,514 acido carbonico.

II. 0,180 Idem 0,070 acqua e 0,255 acido carbonico.
0,287 Idem 0,502 cloruro d'argento.

O sia, per 100 parti di sostanza,

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	58,29	58,00	58,29
Idrogeno	4,40	4,52	4,17
Ossigeno	31,31	31,68	31,41
Cloro	26,00	26,00	26,15.

Quanto all'acqua, ho trovato che riscaldando della perclorosalicina alla temperatura di 100° in una corrente di aria secca, perdeva 4,48 per cento del suo peso. Nella supposizione che tal perdita corrisponda a due equivalenti di acqua, la quantità indicata dalla teoria sarebbe 4,42.

Stabilita per tal modo la composizione elementare, ho voluto ancora assicurarmi se esponendo la sostanza in esame all'azione decomponente della sinaptasia, avrei ottenuto dello zucchero e della perclorosalicigenina, come portava ad ammettere l'analogia della perclorosalicina coi composti clorurati precedentemente descritti. Difatto messa della perclorosalicina in una soluzione di sinaptasia, e saggiato a capo di certo tempo il liquido con una soluzione di percloruro di ferro, compariva il solito color turchino caratteristico di tali decomposizioni. Non-dimeno essendo la perclorosalicina pochissimo solubile nell'acqua, la quantità che se ne decompone col mezzo indicato è piccolissima. Questa circostanza mi ha sinora impedito di esaminare allo stato libero la perclorosalicigenina che si forma in tale decomposizione.

Clorosalicigenina. — Quante volte si tratta la clorosalicina con la sinaptasia, come si è già detto praticarsi per la salicina, si ottiene dello zucchero ed un nuovo corpo, il quale ha grandissima somiglianza colla saligenina non solo per le sue esterne proprietà, ma ancora per la composizione e per l'azione che vi spiegano i reagenti. Solo ne differisce perchè un equivalente di cloro vi tiene il luogo di un equivalente d'idrogeno, e per tal ragione l'ho chiamata *clorosalicigenina*. La sua formula, come appresso sarà dimostrato, è $C^{14} H^7 Ch O^4$.

La clorosalicigenina si prepara collo stesso metodo che si tiene per estrarre la saligenina dalla salicina. Perciò si stempera la clorosalicina nell'acqua, vi si aggiunge un po' di sinaptasia, e si riscalda il miscuglio in un bagno di acqua tiepida ad una temperatura che non oltrepassi 40°. Il liquido dibattuto con etere, cede a quest'ultimo la clorosalicigenina prodotta durante la reazione, la quale poi cristallizza evaporando il liquido a un dolce grado di calore. Per depurarla completamente basta sottoporla ad una seconda cristallizzazione, sciogliendola nell'acqua bollente: col raffreddamento del liquido la clorosalicigenina cristallizza in larghe lamine, le quali hanno la stessa apparenza della saligenina.

La clorosalicigenina si assomiglia alla saligenina a tal segno, che non sarebbe possibile distinguere questi due corpi alla semplice vista. È com'essa d'aspetto perlaceo, untuosa al tatto, di sapore leggermente amaro, solubile nell'acqua, nell'alcoole e nell'etere. Riscaldata cogli acidi diluiti, si converte parimente in un corpo resinoido insolubile che si precipita. Il solo carattere che possa servire a differenziarla è che l'acido solforico concentrato le comunica un bel color verde carico, mentre allora in rosso la saligenina.

L'analisi di questa sostanza mi ha dato

	I.	II.	
Clorosaligenina	0,370	0,3815	0,402
Acqua	0,155	0,1595	"
Acido carbonico	0,7165	0,737	"
Cloruro d'argento	"	"	0,564.

Il che, sopra 100 parti, corrisponde a

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	52,81	52,68	55,16
Idrogeno	4,64	4,64	4,43
Cloro	22,34	22,34	22,15
Ossigeno	20,21	20,88	20,26

Quanto alla biclorosaligenina, si produce in così piccola quantità per la reazione della sinaptasia sulla biclorosalicina, che non sono ancora riescito a procurarmene abbastanza per farne l'analisi. Ciò non ostante ho potuto verificare le seguenti proprietà. Nell'acqua fredda è pochissimo solubile, ma si scioglie benissimo nell'alcoole e nell'etere. Nell'acqua bollente si fonde, e resta liquida anche dopo essersi raffreddata; nondimeno lasciata per più giorni a se stessa si solidifica e cristallizza; scaldata cogli acidi liberi si resinifica. La sua soluzione acquosa prende un bel color turchino coi sali di perossido di ferro.

Sebbene, come ho già detto, io non abbia analizzato questa sostanza, pure, essendo nota la composizione della biclorosalicina ed i prodotti che risultano dalla decomposizione di essa, si può dedurre con sicurezza la formula della biclorosaligenina, la quale dev'essere $C^{14}H^6O^4Cl^2$.

Per ragioni della stessa natura non ho potuto esaminare ancora la perclorosaligenina; ma la sua formula dipende immediatamente da quella della perclorosalicina. Sottraendo da que-

st'ultima un equivalente di zucchero, resta per la perclorosalicinina $C^{14}H^3Ch^2O^4$.

Da quanto sinora ho esposto circa l'azione del cloro sulla salicina, si raccoglie che quest'ultima perdendo uno, due, tre equivalenti d'idrogeno, prende invece uno, due, tre equivalenti di cloro, e dà origine in tal modo a tre composti diversi. Ho già dimostrato essere la salicina un composto di due sostanze, le quali si possono separare per l'azione degli acidi e della sinaptasia. I prodotti che si ottengono esponendo la salicina all'azione del cloro sono anch'essi composti di due principii, e si decompongono in contatto degli stessi agenti. Qualora la salicina trattata col gas cloro perde uno, due, tre equivalenti d'idrogeno, acquistando invece altrettanti equivalenti di cloro, la reazione si stabilisce tra il cloro e la saligenina che vi è contenuta: lo zucchero al contrario resta inalterato. Per questa ragione decomponendo i prodotti clorurati della salicina per mezzo della sinaptasia si ottengono due corpi: l'uno contiene tutto il cloro della materia organica, e si riferisce al tipo della saligenina; l'altro, comune a tutti i corpi di questa serie, non è altro che zucchero d'uva.

D'altra parte la saligenina e i corpi clorurati che da essa derivano hanno tutti la proprietà di trasformarsi in resine per l'azione degli acidi. È probabilissimo che tutte queste sostanze resinose, tanto somiglianti per le loro proprietà, siano de' composti dello stesso tipo, ed abbiano colla saliretina gli stessi rapporti di composizione che si riscontrano tra la saligenina, la clorosalicinina, la biclorosaligenina e la perclorosalicinina. In tal caso i nomi più adattati per distinguere tali composti sarebbero quelli di *saliretina*, *clorosaliretina*, *biclorosaliretina*, *perclorosaliretina*.

AZIONE DELL'ACIDO NITRICO SULLA SALICINA.

Quando si mette della salicina pura e cristallizzata a contatto coll'acido nitrico, si manifestano de' fenomeni variabilissimi a seconda della concentrazione dell'acido impiegato e della temperatura della mescolanza. I prodotti che risultano da tale reazione differiscono anch'essi per le cagioni mentovate, ond'è che nel farne la storia stimo indispensabile di ben precisare le condizioni in cui hanno origine.

Se si tratta la salicina con acido nitrico debole, p. es. da 15° o 20° dell'areometro di Beaumé, e si abbandona il miscuglio alla temperatura dell'ambiente, si forma a poco a poco una soluzione leggermente colorata in giallo, e si sviluppa appena qualche traccia di acido carbonico. A capo di certo tempo si trova in fondo del liquido una sostanza cristallizzata ed abbondante, alla quale ho dato il nome di *elicina*. Questo corpo è neutro, non contiene azoto, e possiede la proprietà importante e caratteristica di trasformarsi in zucchero ed in idruro di salicile in moltissime circostanze.

Impiegando un acido più concentrato, p. es. a 24° B., la soluzione della salicina si opera più rapidamente, ed il liquido si colora in giallo. Nel tempo stesso si sviluppano delle bollicine gassose formate di acido carbonico e di biossido d'azoto, ed infine si deposita una sostanza cristallizzata in aghi finissimi, la quale per alcuni caratteri somiglia all'acido anilico, sebbene per altri ne differisca. Questo corpo, che per tal ragione chiamerò *acido anilotico*, contiene dell'azoto in combinazione, ha per le basi una forte affinità, e non produce idruro di salicile in nessuna occasione. Infine differisce completamente dall'*elicina* sì per le proprietà che per la composizione elementare.

Se si riscalda un miscuglio di salicina e di acido nitrico, si formano altri prodotti che variano a seconda della concentra-

zione dell'acido. Tali sono certe materie resinose di color giallo e di consistenza variabile, l'acido anilico, alcuni nuovi acidi azotati, ed in ultimo l'acido carbazotico.

In questa memoria descriverò soltanto l'elicina e l'acido anilotico. Quanto ai rimanenti prodotti, conto di farne l'oggetto di un altro lavoro.

Elicina. — L'elicina, come ho già fatto notare, è il primo prodotto che si genera per la reazione dell'acido nitrico debole sulla salicina. I caratteri di questa sostanza, e soprattutto la sua facile trasformazione in zucchero d'uva ed in idruro di salicile, valgono a differenziarla da tutte le altre sinora esaminate.

La preparazione dell'elicina è semplicissima, e non offre veruna difficoltà. Una parte di salicina ridotta in polvere finissima, si mescola con dieci parti circa di acido nitrico della densità di 20° B., si agita di tempo in tempo il miscuglio e si lascia a se stesso in un vaso aperto. Ne' casi ordinari la soluzione non è compiuta che nello spazio di circa 24 ore. Il liquido che ne risulta è di color giallognolo, e dopo un certo intervallo di tempo comincia a depositare de' cristalli di elicina, la cui quantità cresce rapidamente, tanto che in ultimo la massa intera del liquido si rapprende in una poltiglia composta di minutissimi cristalli aghiformi. Per depurare questi cristalli si separano dall'acqua madre, comprimendoli con forza in una tela molto fitta, e si lavano un paio di volte con acqua distillata fredda. Con questo trattamento tre parti di salicina ne forniscono più che due di elicina.

L'elicina così preparata contiene spesso volte alcune vestigia di acido anilotico, ed in tal caso è molto difficile depurarla per mezzo di semplici cristallizzazioni. Per ottenerla allo stato di massima purezza, basta sciogliere il prodotto brutto nell'acqua bollente, e versare nel liquido ancor caldo poche gocce di ammoniac. La soluzione diventa gialla, si forma dell'anilotato d'ammoniaca che resta nell'acqua madre, e col raffreddamento

cristallizza l'elicina leggermente colorata. Bastano due altre cristallizzazioni nell'acqua distillata per renderla bianchissima e del tutto pura. Per poco che contenesse dell'acido anilotico, la sua soluzione acquosa tingerebbe in rosso intenso i sali di perossido di ferro, proprietà che non si riscontra nell'elicina ben depurata.

L'acqua madre acida, da cui è stata separata l'elicina, è gialla e tramanda l'odore aromatico dell'idruro di salicile. Avendone trattata una certa quantità con pezzi di marmo a freddo, per neutralizzare l'acido libero, distillando il liquido ottenni nel recipiente dell'acqua carica d'idruro. La produzione di quest'ultima sostanza non è una condizione necessaria della trasformazione della salicina in elicina. Di fatto avendo sciolta dell'elicina purissima nell'acido nitrico a 15° B., l'indomani trovai che la soluzione conteneva dell'idruro e presentava i caratteri dell'acqua madre dell'elicina. Ciò prova adunque che durante la preparazione dell'elicina, si forma un poco d'idruro per la reazione secondaria della soluzione acida sulla elicina già formata.

L'elicina è un corpo indifferente, cioè non si combina nè con gli acidi, nè con le basi, e non ha azione alcuna sulle carte reagenti. Si presenta cristallizzata in finissimi aghetti aggruppati insieme in masse bianche e radiate. Non ha odore sensibile; il suo sapore è amaro, e somiglia moltissimo a quello della salicina. Nell'acqua fredda è pochissimo solubile, tanto che alla temperatura di 8° richiede circa 64 parti d'acqua per disciogliersi. Al contrario è solubilissima nell'acqua bollente, e la soluzione saturata a caldo si rappiglia tutta intiera in massa cristallina col raffreddamento. Nell'alcoole di concentrazione media si discioglie assai meglio che nell'acqua; ma è affatto insolubile nell'etere.

Se l'elicina è pura, la sua soluzione acquosa non ha colore alcuno, non si altera per una ebollizione prolungata, e non esercita azione di sorta sul sesquicloruro di ferro, sul nitrato, acetato e sottoacetato di piombo, sui cloruri di bario, di calcio, di mercurio; sui sali di rame, di argento, di zinco ec.

Riscaldata alla temperatura di 100° abbandona dell'acqua di cristallizzazione senza dare altro prodotto. A 175° circa si fonde in un liquido trasparente del colore e della consistenza dell'olio di oliva, il quale raffreddandosi cristallizza, diviene opaco e riacquista le proprietà di prima. Nulladimeno se si tiene per molto tempo in fusione non tarda ad alterarsi: sulle prime sviluppa vapori misti di acqua e d'idruro di salicile, poscia diventa più fusibile, da ultimo perde affatto la proprietà di cristallizzare col raffreddamento, sicchè resta per molto tempo in uno stato viscoso, e somiglia alla trementina comune. Abbandonata a sè stessa finisce per consolidarsi, e prende l'aspetto di una resina, in cui non si scorge il più leggero indizio di cristallizzazione.

La nuova sostanza è amorfa, trasparente e vetrosa, pochissimo solubile nell'acqua e nell'alcoole, anche bollenti. Riscaldata colle soluzioni alcaline si decompone come l'elicina, dando gli stessi prodotti. L'acido idroclorico diluito la discioglie col riscaldamento e la ripristina allo stato di elicina, eccettuata una piccola porzione che decomponendosi si trasforma in zucchero ed in idruro di salicile. Col raffreddamento del liquido si deposita dell'elicina in cristalli leggermente colorati, che è facile depurare con nuove cristallizzazioni.

Riscaldando più fortemente tanto l'elicina, quanto la sostanza in esame, si sviluppa idruro di salicile in abbondanza, e resta un carbone di apparenza metallica e di difficile combustione.

All'ordinaria temperatura gli alcali caustici non hanno azione sull'elicina, e si limitano a renderla più solubile nell'acqua; ma se si riscalda il miscuglio, l'elicina si decompone completamente in zucchero d'uva ed in idruro di salicile. Perciò quando si riscalda dell'elicina in una soluzione di potassa caustica, il liquido diventa di color giallo, e dopo pochi istanti di ebollizione tutta l'elicina adoperata si trova scomposta e tra-

sformata in zucchero e saliciluro di potassio. Neutralizzando l'alcali per mezzo di un acido minerale, l'idruro di salicile si precipita in goccioline oleose. Quanto allo zucchero non è possibile ottenerlo con questo processo, giacchè appena divenuto libero sperimenta anch'esso l'azione decomponente della potassa, e si converte ne' prodotti bruni ed incristallizzabili soliti ad ottenersi durante il trattamento dello zucchero d'uva per mezzo degli alcali caustici. La soda, la barite, la calce operano come la potassa; l'azione dell'ammoniaca e de' carbonati alcalini è analoga, ma molto più debole.

L'acido solforico concentrato comunica all'elicina un color rancione carico, e poi la discioglie. La soluzione è gialla; coll'aggiunta dell'acqua si scolora e lascia precipitare dell'idruro. L'acido solforico diluito con un egual volume di acqua discioglie l'elicina e nel tempo stesso la scompone. Se si scalda dolcemente il liquido in un bagno di acqua calda, si produce gran quantità d'idruro che galleggia alla superficie. Al calore dell'ebollizione la più piccola quantità di un acido libero basta a decomporre l'elicina: il liquido bollente spande abbondanti vapori d'idruro, i quali condensati e raccolti in un bicchiere, mutano in paonazzo il colore del percloruro di ferro. Gli acidi nitrico, solforico, idroclorico operano con grandissima energia; gli acidi citrico, tartrico, ossalico spiegano un'azione molto più debole.

Di tutti i corpi che ho sperimentati, quello che meglio e più rapidamente scompone l'elicina è la sinaptasia. Questa sostanza non appena disciolta in una soluzione acquosa di elicina, vi sviluppa un odore fortissimo d'idruro di salicile. Distillando il miscuglio dopo poche ore di contatto, si ottiene dell'acqua carica d'idruro, la sinaptasia si coagula, ed il liquido rimanente, evaporato a bagno maria, lascia uno sciroppo denso di sapore dolce, il quale dopo alcuni giorni di riposo si trasforma in massa opaca e cristallina, in cui si osservano tutte le proprietà dello zucchero d'uva.

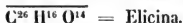
Anche il lievito di birra decompone l'elicina, e probabilmente la sua azione si estende ancora allo zucchero che risulta dalla decomposizione di quella, determinandovi una fermentazione alcoolica. Almeno ho osservato che mettendo del lievito in una soluzione di elicina, dopo un certo intervallo di tempo il liquido sviluppava visibilmente dell'acido carbonico e conteneva molto idruro di salicile.

Il cloro ed il bromo trasformano l'elicina in due nuovi prodotti, la cloroelicina e la bromoelicina, delle quali parlerò tra poco.

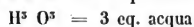
Le proprietà chimiche dell'elicina e la facilità con cui per l'azione di corpi di natura diversa si decompone, trasformandosi sempre negli stessi prodotti, mostrano chiaramente che lo zucchero d'uva e l'idruro di salicile vi preesistono, e non derivano dall'azione decomponente de' reagenti chimici adoperati. Questa supposizione si trova ancora giustificata dalla costituzione chimica della salicina e dalla sua trasmutazione in elicina per l'influenza di un corpo ossidante. La salicina difatto, in forza delle azioni ossidanti molto energiche, si trasforma in idruro di salicile, in acido formico ed in acido carbonico. Abbiamo veduto altrove che l'idruro di salicile deriva dalla saligenina, alla quale l'ossigeno del corpo ossidante toglie due equivalenti d'idrogeno, mentre gli altri due prodotti vengono dall'ossidazione dello zucchero. Ora se si adopera un corpo ossidante debole, com'è l'acido nitrico diluito, quest'ultimo trasforma la saligenina in idruro di salicile; ma non potendo nel tempo stesso decomporre lo zucchero, l'idruro si combina con quest'ultimo e dà origine all'elicina.

La composizione elementare dell'elicina è anch'essa in armonia con tali vedute. Le analisi che passo a riferire, mostrano difatti che vi si contengono gli elementi dello zucchero e dell'idruro di salicile, presi insieme.

L'elicina disseccata a 100°, racchiude



L'elicina cristallizzata è una combinazione di due equivalenti di sostanza anidra con tre di acqua.



La composizione, calcolata su quest'ultima formula, darebbe:

Carbonio	52, 44
Idrogeno	5, 88
Ossigeno	41, 68.

Per mezzo delle analisi ho ottenuto

	I.	II.	III.
Elicina	0, 558	0, 256	0, 2845
Acqua	0, 1925	0, 1505	0, 155
Ac. carbonico	0, 687	0, 4535	0, 546

o sia in centesimi

	I.	II.	III.
Carbonio	52, 55	52, 40	52, 54
Idrogeno	5, 95	6, 09	6, 04
Ossigeno	41, 72	41, 51	41, 62.

Ho già fatto notare, che riscaldando l'elicina a 100° si sviluppa dell'acqua pura. Per sapere se la perdita corrispondeva alla quantità di acqua indicata dalla formula, riscaldai dell'elicina a 100° in una corrente di aria secca.

1g,7575 Elicina diminuì di 0g,0775 fra 100° e 110°

1, 718 Elicina perdè 0, 077 alla stessa temperatura.

Secondo la prima di queste esperienze, l'elicina cristallizzata contiene 4,46, secondo l'ultima 4,48 d'acqua di cristallizzazione per cento. La quantità indicata dalla formula sarebbe 4,54.

Tutti questi dati ci autorizzano adunque ad ammettere, per l'elicina cristallizzata, la formula $2C^{26}H^{16}O^{14} + 3Aq$.

Elicoidina.— Spesse volte, adoperando dell'acido nitrico più debole di quello che serve a preparare l'elicina, mi è accaduto di ottenere una sostanza, la quale, sebbene somigliantissima all'elicina per l'aspetto esteriore e per molte altre proprietà, ne differiva perchè nel decomporsi, oltre lo zucchero e l'idruro di salicile, produceva ancora della saligenina ovvero de' corpi derivanti da quella.

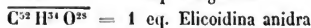
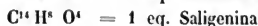
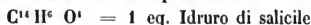
La sostanza in esame, che provvisoriamente chiamerò *elicoïdina*, si ottiene assai facilmente disciogliendo una parte di salicina in 10 di acido nitrico a 12° B. Dopo qualche giorno il corpo summentovato cristallizza quasi puro. Basta allora separare i cristalli dall'acqua madre, lavarli con acqua distillata e sottoporli ad una nuova cristallizzazione disciogliendoli nell'acqua bollente.

I caratteri dell'elicoïdina non differiscono punto da quelli dell'elicina. Trattata con la sinaptasia si decompone sviluppando il noto odore dell'idruro, e distillando il liquido, passa nel recipiente dell'acqua carica d'idruro di salicile. Il residuo evaporato a consistenza sciropposa cristallizza lentamente, con tutte le proprietà che distinguono lo zucchero d'uva; ma trattando la massa solida con etere si ottiene della saligenina, la quale cristallizza per l'evaporazione del liquido etereo. Riscaldando la elicoïdina con un acido minerale alquanto diluito si sviluppano vapori abbondanti d'idruro, nel liquido si forma della saliretina e resta disciolto dello zucchero. Finalmente se si riscalda con una soluzione di potassa, si forma del saliciluro di potassio ed il liquido diventa giallo. Saturando l'alcali con un acido si pre-

cipita dell'idruro, ed evaporando la soluzione a secco in un bagno maria, resta una sostanza bruna e di consistenza sciroposa, dalla quale si può estrarre una certa quantità di saligenina per mezzo dell'etere.

La sostanza in esame è il prodotto dell'incompleta ossidazione della salicina in contatto dell'acido nitrico debole, il quale trasforma in idruro soltanto una porzione della saligenina e lascia l'altra inalterata. Si può adunque considerarla come una combinazione di zucchero, saligenina e idruro di salicile, ovvero come una combinazione di salicina ed elicina. Finalmente si potrebbe riguardarla come un miscuglio a proporzioni variabili di elicina e di salicina inattaccata. Quest'ultima maniera di vedere mi parve da prima più probabile; ma poscia l'ho del tutto abbandonata, non potendomi con essa spiegare la decomposizione completa che prova in contatto delle sostanze alcaline. Ed invero; se fosse una semplice mescolanza di elicina e di salicina, gli alcali dovrebbero decomporre soltanto la prima di tali sostanze e lasciare l'altra inalterata, perciocchè la salicina non vien decomposta dalle soluzioni alcaline. Per la qual cosa, se frai prodotti si ottiene ancora della saligenina, questa non può esservi contenuta allo stato di salicina. Contuttociò dubitando che una tale decomposizione potesse seguire per una specie di azione riflessa eccitata dalla elicina che vi è a contatto e che si decompone d'una maniera analoga, fermai di risolvere tal questione con una esperienza diretta. Laonde fatta una soluzione mista di salicina e di elicina, aggiunti al miscuglio un po' di potassa, e riscaldai. Dopo pochi momenti di ebollizione tutta l'elicina era decomposta, ma la salicina non avea sperimentato alterazione di sorta, ed esaminando i prodotti coi metodi già indicati, non vi trovai il più piccolo vestigio di saligenina. Da ciò mi pare potersi conchiudere che l'elicoïdina è un composto definito di zucchero, saligenina e idruro di salicile, e non già una mescolanza accidentale di elicina, e di salicina indecomposta.

Da tutto quello che ora sappiamo intorno alla composizione della salicina, risulta che la formula probabile del nuovo prodotto dev'essere



Le analisi diedero i seguenti risultati:

	I.	II.
Elicoidina	0, 214	0, 528
Acqua	0, 1215	0, 1865
Acido carbonico	0, 410	0, 6505,

o sia, per cento parti:

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	52, 24	52, 42	52, 26
Idrogeno	6, 50	6, 51	6, 19
Ossigeno	41, 46	41, 27	41, 55.

Queste analisi si confondono con quelle dell'elicina, soprattutto per il carbonio e per l'ossigeno; per modo che non mi crederei autorizzato a dedurne una formula diversa, se questa non si trovasse giustificata dalla natura de' prodotti che derivano dalla sua decomposizione.

Cloroelicina. — Preparai questo curioso prodotto diguazzando un miscuglio di acqua e di elicina perfettamente pura in una bottiglia smerigliata piena di gas cloro. Sulle prime il gas venne assorbito con molta avidità, l'elicina diventò trasparente, prese un aspetto gelatinoso, ed in ultimo si gonfiò a tal segno, che tutto il liquido si rapprese in massa solida; in tale

stato arrossava debolmente la tintura di laccamuffa, e conteneva alquanto acido idroclorico libero proveniente dalla reazione. Bentosto il cloro non venne più assorbito, ed allora sospesi il trattamento. Ciò fatto, separai la cloroelicina bruta dall'acqua madre comprimendo il prodotto entro un pezzo di tela, e lavai il residuo più volte con acqua distillata sinchè ebbe perduta ogni reazione acida. Tale precauzione è indispensabile ad impedire che la cloroelicina venga decomposta dall'acqua bollente in cui è d'uopo disciorla per farla cristallizzare. Finalmente venne depurata con ripetute cristallizzazioni nell'acqua calda.

Durante la cristallizzazione della cloroelicina si osserva un fenomeno singolare, il quale si verifica in certe condizioni, che non sono per anche riuscito a precisare. Talvolta la soluzione acquosa di questo prodotto fatta a caldo comincia a produrre de' cristalli a misura che si raffredda, e questi somigliano per l'aspetto a quelli dell'elicina, sebbene intieramente formati di cloroelicina. Talaltra non si formano punto cristalli; ma il liquido tutto intero si riprende in una massa soda ed amorfa, somigliante alla salda di amido. Più spesso le due modificazioni della cloroelicina si trovano visibilmente mescolate insieme, ed il liquido si trasforma in una massa gelatinosa e trasparente tutta disseminata d'innumerevoli cristallini. In queste due modificazioni la cloroelicina è contenuta in due stati diversi d'idratazione, e quella gelatinosa racchiude maggior quantità di acqua della cloroelicina cristallizzata. Del resto l'una e l'altra abbandonano a 100° tutta la loro acqua diventando anidre.

La cloroelicina è bianca, senza odore quando è pura, di sapore amaro. Si scioglie benissimo nell'acqua e nell'alcoole, soprattutto a caldo, ma è insolubile nell'etere.

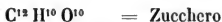
Riscaldata in una soluzione di potassa si trasforma in zucchero d'uya ed in cloruro di salicile, che si combina coll'alcali colorando il liquido in giallo. Versandovi un acido, il cloruro di salicile si precipita con tutte le sue proprietà.

Gli acidi ancora decompongono la cloroelicina per mezzo del riscaldamento, il cloruro di salicile si volatilizza insieme col vapore aqueo, e va a cristallizzare nella parte meno calda del tubo in cui si fa l'esperienza: nel liquido resta disciolto lo zucchero.

La sinaptasia la scompone alla temperatura ordinaria, e fornisce gli stessi prodotti che di sopra ho accennato. Perciò se si scioglie della cloroelicina in una emulsione di mandorle dolci, da cui è stata precipitata la più gran parte della caseina per mezzo dell'acido acetico, il liquido a capo di qualche minuto comincia a tramandare l'odor penetrante del cloruro di salicile, e saggiato con qualche goccia di percloruro di ferro, si colora in violetto. Nondimeno con tal mezzo non si ottiene mai una decomposizione completa, probabilmente in grazia della poca solubilità del cloruro di salicile che si forma.

Feci varie sperienze per determinare quantitativamente l'acqua di cristallizzazione della cloroelicina; ma i numeri ottenuti, riguardandoli come esatti, darebbero un rapporto complicato e poco probabile. In due esperienze concordanti trovai che la cloroelicina perde 3 per cento di acqua di cristallizzazione alla temperatura dell'acqua bollente, perdita che non diviene maggiore a 140°. Per porre questo dato sperimentale in armonia col calcolo, bisognerebbe ammettere che la cloroelicina cristallizzata contiene 4 equivalenti di sostanza anidra e 5 di acqua, il che è inverisimile. Il risultato dell'esperienza non si discosta gran fatto dal numero 2,76, che corrisponde ad un equivalente di acqua per uno di cloroelicina anidra. Io credo adunque che il corpo cristallizzato contenga realmente un solo equivalente di acqua ed uno di cloroelicina, e che la piccola differenza di 0,24 che si osserva fra il risultato dell'esperienza e quello del calcolo, si debba attribuire alla presenza fortuita di un po' di cloroelicina gelatinosa, la quale racchiude maggior quantità di acqua.

Per allontanare ogni specie d'incertezza ho impiegato, per le mie analisi elementari, della cloroelicina ben disseccata alla temperatura di 100° o di 120° in una corrente d'aria secca. I risultati che ho ottenuti confermano la composizione dedotta dalle reazioni già discorse, e conducono alla formula $C^{26} H^{15} O^{14} Ch$, la quale denota un composto di zucchero e di cloruro di salicile:



Dall'altra parte la sua facile trasformazione in questi stessi corpi per mezzo degli alcali, degli acidi e della sinaptasia; la sua produzione per mezzo dell'elicina e del cloro, provano abbastanza che lo zucchero ed il cloruro di salicile sono i suoi componenti immediati.

Passo a riferire i risultati numerici delle analisi:

0,267 Cloroelicina produssero 0,175 acqua e
0,480 acido carbonico.

D'altra parte

0,817 Cloroelicina diedero 0,565 cloruro d'argento.

Quindi 100 parti contengono:

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	49,02	49,06
Idrogeno	4,90	4,72
Cloro	11,02	11,00
Ossigeno	55,06	55,22.

Se si tratta col cloro una soluzione di elicina nell'alcoole ordinario, a capo di qualche tempo si precipita certa sostanza bianca in piccoli grani cristallini, i quali hanno lo stesso aspetto dell'amido. La soluzione si riscalda fortemente, diviene acida e contiene i prodotti dell'azione del cloro sull'alcoole. Col raffreddamento deposita una nuova quantità della sostanza in esa-

me, la quale dopo di essere stata più volte lavata con alcoole e con acqua, e quindi prosciugata all'aria libera, fu sottoposta all'analisi elementare. I risultati ottenuti conducono alla composizione della cloroelicina anidra, e per conseguenza alla formula $C^{26} H^{15} O^{11} Ch$:

	I.	II.	III.		
Sostanza	0,5075	0,545	0,549	0,6195	0,517
Acqua	0,1565	0,158	0,160	"	"
Acido carbonico	0,5495	0,615	0,6245	"	"
Cloruro d'argento	"	"	"	0,288	0,2405

Onde si cava, per cento parti:

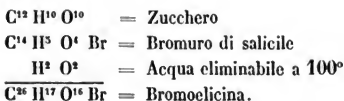
	<i>Esperienza</i>			<i>Calcolo</i>
	I.	II.	III.	
Carbonio	48,75	48,90	48,80	48,98
Idrogeno	4,91	5,11	5,09	4,71
Ossigeno	54,90	54,52	54,65	55,17
Cloro	11,46	11,47	11,46	11,14.

Pertanto questo corpo è insolubile nell'acqua, appena solubile nell'alcoole bollente; trattato cogli alcali, cogli acidi, colla sinaptasia, non produce nè zucchero, nè cloruro di salicile; infine differisce dalla cloroelicina per tutti i caratteri, in guisa che si può riguardare isomero, ma non identico con quest'ultima.

Bromoelicina. — Questa sostanza si ottiene come la precedente trattando l'elicina col bromo, e somiglia alla cloroelicina per tutte le sue proprietà. Gli alcali, gli acidi, la sinaptasia vi spiegano lo stesso genere di azione, ed i prodotti che ne risultano sono lo zucchero ed il bromuro di salicile.

La bromoelicina ha, come l'altra, uno stato amorfo e gelatinoso, in cui si trova unita a 2 equivalenti d'acqua di cristallizzazione; ma non sono mai riuscito a farla cristallizzare.

Contiene:



L'analisi diede:

0,391 Bromoelicina, 0,161 acqua, 0,579 acido carbon.
 1,2055 idem 0,5945 bromuro d'argento.

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	41, 12	41, 15
Idrogeno	4, 57	4, 48
Bromo	20, 71	20, 64
Ossigeno	53, 60	53, 75.

La sua formula razionale è per conseguenza $\text{C}^{26} \text{H}^{15} \text{O}^{14} + 2 \text{Aq.}$

ACIDO ANILOTICO.

Ho già accennato in altra occasione, che quando nell'acido nitrico di una certa forza si stempera della salicina, non si forma punto elicina, ma invece acido anilotico. Ora la produzione di quest'ultimo corpo non dipende tanto dalla concentrazione dell'acido nitrico impiegato, quanto dalla presenza dell'acido iponitrico che si genera per la reazione del primo sugli elementi organici della salicina. Sia che l'acido iponitrico attacchi la salicina con maggiore energia dell'acido nitrico, sia che l'acido anilotico contenga l'azoto a quel grado d'ossidazione che lo costituisce acido iponitrico, è certo che la presenza di quest'ultimo è una condizione indispensabile alla trasformazione della salicina in acido anilotico. Per la qual cosa volendo preparare questo corpo, è preferibile di adoperare un acido debole, ma saturo di biossido d'azoto e carico per conseguenza di acido

iponitrico. Il prodotto che allora si ottiene è più abbondante e più puro di quello che si ha servendosi di un acido più concentrato. In quest'ultimo caso l'acido anilotico va sempre unito ad un po' di acido anilico, dal quale è difficile liberarlo completamente.

Per preparare questo acido, s'introducono in una boccia smerigliata una parte di salicina in polvere e 6 a 8 p. di acido nitrico a 20° B. Si chiude ermeticamente la boccia e si pone in un luogo fresco. Per tal modo il biossido d'azoto nascente dalla reazione, invece di svilupparsi, è obbligato a disciogliersi generando dell'acido iponitrico, il quale colora il liquido in verde. Operando al contrario in vasi aperti, la soluzione prende una tinta gialla e non si forma altro che elicina, la quale appena prodotta si precipita, sottraendosi in tal modo all'azione ulteriore del liquido acido. È veramente curioso il vedere come mettendo acido nitrico allo stesso grado di concentrazione, p. es. a 20° B., e salicina in due bocce separate, l'una delle quali si chiuda con tappo smerigliato, e si lasci in vece aperta l'altra, restando eguali tutte le altre condizioni, a capo di certo tempo si trova nella prima l'acido anilotico, nella seconda l'elicina.

Come, durante tale reazione, oltre il biossido d'azoto, si produce dell'acido carbonico in abbondanza tale, che potrebbe cagionare la rottura della boccia, bisogna di tempo in tempo aprirla per dar esito al gas. A capo di 4 o 5 giorni l'acido anilotico comincia a cristallizzare. Si apre allora la boccia, si travasa il liquido in una capsula, e dopo di averlo diluito con un egual volume di acqua, si abbandona all'aria libera per un giorno o due. Dopo tale intervallo tutto l'acido anilotico che la soluzione può dare si trova cristallizzato. Separati i cristalli dall'acqua madre, si mettono a gocciolare in un imbuto di cui si chiude imperfettamente il collo con qualche frammento di vetro, e si lavano con un po' d'acqua distillata.

Per purificare il prodotto bruto dell'operazione precedente, si discioglie a caldo in una soluzione di ammoniacca, e si fa cristallizzare il sale ammoniacale che ne risulta. Si richiedono parecchie cristallizzazioni prima che sia perfettamente bianco; ma allora si può riguardare come puro, e basta versarvi dell'acido idroclorico o dell'acido solforico per separarne l'acido anilotico, il quale si precipita immediatamente in forma di deposito bianco e voluminoso. Per averlo in cristalli bisogna scomporre la soluzione di anilotato d'ammoniaca versandovi dell'acido acetico. Sulle prime non si forma precipitato, ma dopo una mezz'ora circa l'acido anilotico si separa dalla base cui trovavasi unito, e cristallizza in lunghi aghi. La salicina fornisce, termine medio, un quarto del suo peso di questo acido.

L'acido anilotico cristallizza in lunghi prismi aghiformi terminati in punta. Il suo sapore è astringente ed amarissimo, e non ha punto odore. È pochissimo solubile nell'acqua fredda; l'acqua calda ne scioglie poco più, e raffreddandosi l'abbandona cristallizzato. Nell'acqua bollente in parte si scioglie, ma la porzione non disciolta abbandona l'acqua di cristallizzazione che contiene e diventa anidra, trasformandosi in una polvere cristallina e pesante, che si riunisce in fondo del liquido. È solubilissimo nell'alcoole e nell'etere.

La soluzione acquosa dell'acido anilotico non ha colore, arrossa vivamente la tintura di laccamuffa, e diventa gialla in contatto degli alcali. Non è precipitata dai sali di rame, di argento, di mercurio, di barite, di calce, di zinco, di magnesia, di manganese, nè da' sali di piombo allo stato neutro. Il sotto-acetato di piombo vi produce un precipitato giallo. I sali di sesquiossido di ferro la colorano in rosso intenso, senza precipitarla.

L'acido solforico concentrato non altera l'acido anilotico a freddo. Col riscaldamento lo discioglie senza scomporlo, e raffreddandosi l'abbandona in piccoli cristalli allo stato anidro.

L'acido anilotico cristallizzato contiene 12,8 per cento di acqua che si sviluppa a 100° sotto la pressione atmosferica, ed anche alla temperatura ordinaria nel vuoto. L'acido anidro riscaldato si fonde in un liquido trasparente, che raffreddandosi cristallizza. Colla distillazione in parte si volatilizza ed in parte si scompone lasciando un abbondante residuo carbonoso, il quale in ultimo si accende e produce una debole deflagrazione.

Combinandosi con le basi forma de' sali, che per la più parte sono solubili e cristallizzano. Allo stato neutro son quasi tutti bianchi, ma per un eccesso di base ingialliscono. Versando un acido nelle soluzioni gialle il colore si dilegua all'istante; e si precipita l'acido anilotico in fiocchi bianchi e voluminosi paragonabili all'albumine d'uovo coagulato.

Secondo le mie analisi, l'acido disseccato ha per formula $\text{HO} + \text{C}^{14}\text{H}^1\text{AzO}^2$. Difatti:

I. 0,299 Acido anidro diedero 0,081 acqua e 0,5015 acido carbonico.

II. 0,5265 Idem 0,159 acqua e 0,881 acido carbonico.

0,255 Idem fornirono 15,5 centimetri cubi di gas azoto saturo di umidità, misurato alla temperatura di 18° e sotto la pressione di 0_m,758.

D'onde si cava:

	Esperienza		Calcolo
	I.	II.	
Carbonio	45,75	45,65	45,95
Idrogeno	5,00	2,95	2,75
Azoto	7,69	7,69	7,65
Ossigeno	45,56	45,75	45,67.

L'acido cristallizzato contiene 3 equivalenti d'acqua di cristallizzazione, ed ha per formula $\text{HO} + \text{C}^{14}\text{H}^1\text{AzO}^2 + 3\text{Aq}$.

I. 0,256 Acido anilotico cristallizzato produssero 0,0895 acqua e 0,5465 acido carbonico.

II. 0,2745 Idem 0,097 acqua e 0,597 acido carbonico.

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	40, 00	40, 00	40, 00
Idrogeno	4, 21	5, 93	5, 86
Azoto	"	"	6, 67
Ossigeno	"	"	49, 47.

Da quel che sinora ho esposto intorno alle proprietà ed alla composizione dell'acido anilotico, chiaramente si vede che questo corpo ha la più grande somiglianza ed è isomero coll'atido anilico. Ciò non ostante, se si paragonano le reazioni di questi due corpi, si notano tali differenze, che non permettono di confonderli. Indicherò le principali.

L'acido anilico preparato coll'indaco è solubilissimo nell'acqua bollente, e cristallizza allorchè il liquido si va raffreddando. In tale stato non contiene acqua eliminabile per l'azione del calore. Colla potassa e coll'ammoniaca forma de' sali cristallizzati di color giallo. Finalmente combinandosi coll'ossido di argento produce un sale solubile.

L'acido anilotico, al contrario, trattato coll'acqua bollente, non si discioglie che in piccolissima proporzione: la maggior parte abbandona l'acqua, diventa anidro e si trasforma in una polvere cristallina. Allo stato cristallizzato racchiude tre equivalenti di acqua, che perde col riscaldamento e nel vuoto pneumatico. Colla potassa e coll'ammoniaca produce de' sali perfettamente bianchi, e coll'ossido di argento un sale insolubile.

L'isomeria dell'acido anilotico coll'acido anilico è analoga a quella della più gran parte de' composti minerali, e probabilmente procede dalla stessa cagione, cioè dalla differenza di temperatura. L'acido anilico che si prepara coll'indaco si produce difatto alla temperatura dell'ebollizione; l'acido anilotico, al contrario, a quella dell'atmosfera. Si sa d'altronde che le modificazioni isomere dell'acido arsenioso, dell'acido fosforico, di

alcuni solfuri di fosforo, dell'ossido, dell'ioduro e del solfuro di mercurio ec., hanno origine nelle stesse condizioni.

Ho già accennato che la presenza dell'acido iponitrico è indispensabile alla produzione dell'acido anilotico. L'esperienza seguente lo dimostra in un modo decisivo. Dopo aver disciolto una parte di salicina in 8 di acido nitrico a 24° B., ripartii il liquido in due bicchieri. Poscia nell'uno disciolsi una piccola quantità di nitrato d'urea, ad oggetto di distruggere l'acido iponitrico risultante dalla reazione, e lasciai l'altro senza aggiungervi cosa alcuna. Dopo alquanti giorni il liquido in cui avevo messo il nitrato d'urea non conteneva la più piccola traccia di acido anilotico; ma invece affondendovi dell'acqua si formò un precipitato abbondante di una materia resinosa di color rossastro, e l'acqua madre conteneva abbondante quantità d'idruro di salicile in soluzione. Nell'altro, al contrario, trovai dell'acido anilotico cristallizzato in gran copia. Dunque un corpo, come il nitrato d'urea, che colla sua presenza rende nulla l'azione dell'acido iponitrico sulla salicina, decomponendolo a misura che si forma, basta a cambiare del tutto la natura della reazione e i prodotti che da quella derivano.

Volli ancora cercare se altri composti del salicile, oltre la salicina, potessero trasformarsi in acido anilotico sotto l'influenza dell'acido iponitrico. Per la qual cosa disciolsi nell'acido nitrico a 20° B. dell'elicina perfettamente pura e cristallizzata, e chiusi la boccia che conteneva il miscuglio, senza omettere veruna delle precauzioni accennate parlando della preparazione dell'acido anilotico per mezzo della salicina: anche in questo caso ottenni l'acido in esame, con la sola differenza, che la trasformazione non fu completa che a capo di molti giorni; il che non è difficile ad intendersi, essendo l'elicina pochissimo solubile nell'acido nitrico debole. Ora, poichè si può ottenere l'acido anilotico per mezzo dell'elicina, la quale non contiene punto saligenina, è chiaro che quest'ultima sostanza non può far parte dell'acido anilotico.

Quanto sinora ho accennato intorno alla formazione dell'acido anilotico mostra che quando si esamina la maniera di agire dell'acido nitrico sulle materie organiche, bisogna tener conto delle reazioni secondarie che vi spiegano gli acidi meno ossigenati nascenti dalla decomposizione del primo. Da ciò, senza dubbio, i prodotti sì numerosi e sì variati che si ottengono per l'azione dell'acido nitrico sui corpi organici.

Anilotato d'ammoniaca. — Questo sale si prepara facilmente disciogliendo l'acido anilotico brutto nell'ammoniaca per mezzo del riscaldamento. La soluzione è di color giallo carico, giallo ancora è il prodotto della prima cristallizzazione; ma facendolo cristallizzare più volte di seguito, si finisce per ottenere de' cristalli affatto privi di colore.

Cristallizza facilmente in lunghi prismi quadrangolari bianchi, solubili nell'acqua e nell'alcoole, ma insolubili nell'etere. La soluzione acquosa di questo sale non ha nessun colore, e non altera le tinte vegetali: l'ammoniaca e tutte le altre sostanze alcaline la colorano in giallo. Precipita in bianco col nitrato d'argento e col nitrato di piombo, ma in quest'ultimo caso il precipitato che si forma si discioglie in un eccesso di nitrato. L'acetato di rame vi produce un precipitato gelatinoso di color verde pistacchio. I sali di perossido di ferro comunicano a tale soluzione un color rosso di sangue intensissimo. Non precipita i sali di zinco, di magnesia, di biossido di mercurio, nè quelli di barite, di stronziana e di calce; ma allorchè alla soluzione mista dell'anilotato d'ammoniaca coi sali di queste tre ultime basi si aggiunge qualche goccia di ammoniaca, dopo alcuni istanti si formano de' cristallini gialli aghiformi. Se la soluzione è concentrata, si precipita immediatamente una polvere gialla e cristallina. Queste reazioni sembrano indicare l'esistenza di altrettanti sali basici, e conducono a riguardare l'acido anilotico come un acido polibasico. Finora non ho potuto esaminare tali composti più da vicino; ma mi propongo di tornarvi in un altro lavoro,

in cui descriverò i numerosi acidi azotati che si generano per l'azione dell'acido nitrico sulla salicina.

L'anilotato d'ammoniaca non contiene acqua combinata, ed ha per formula $AzH^4O + C^{14}H^4AzO^3$. La sua analisi mi ha dato:

I. 0,592 Anilotato d'ammoniaca, 0,221 acqua e 0,911 acido carbonico.

II. 0,605 Idem 0,224 acqua e 0,927 acido carbonico.

I. 0,421 Idem 49 cm. cb. azoto umido misurato alla temperatura di 11° e sotto la pressione di 0^m,762.

II. 0,2285 Idem 27 cm. cb. azoto a 15° e 0^m,762.

	Esperienza		Calcolo
	I.	II.	
Carbonio	41,96	41,92	42,00
Idrogeno	4,14	4,12	4,00
Azoto	15,98	14,09	14,00
Ossigeno	59,92	59,87	40,00.

Anilotato di potassa. — Si prepara facilmente disciogliendo l'acido anilotico in una soluzione calda di carbonato di potassa: col raffreddamento del liquido il sale cristallizza. Il prodotto delle prime cristallizzazioni è ordinariamente colorato in giallo, e non si arriva a scolorarlo compiutamente che disciogliendolo di nuovo nell'acqua bollente ed obbligandolo a cristallizzare più volte.

Si ottiene molto più puro ed appena colorato, sin dalla prima cristallizzazione, facendo bollire dell'acido anilotico con una soluzione di acetato di potassa. Coll'aiuto del calore l'acido anilotico scaccia l'acido acetico dalla sua combinazione, e come la temperatura del liquido si abbassa, il sale di potassa cristallizza.

Questo sale quando è del tutto puro si presenta in lunghi prismi quadrangolari bianchi, i quali in contatto di un eccesso

di base diventano gialli. La soluzione acquosa si mostra neutra alle carte reagenti, e possiede tutte le reazioni che ho enumerate parlando del sale di ammoniaca.

Anilotato di argento. — Si ottiene senza difficoltà precipitando l'anilotato d'ammoniaca ben puro con una soluzione di nitrato d'argento neutro.

Il sale precipitato è bianco, voluminoso, leggierissimo ed affatto insolubile nell'acqua. Esposto all'azione della luce si annerisce, e col riscaldamento si scompone, senza esplodere, lasciando un residuo di argento metallico.

I numeri dedotti dalle analisi di questo composto conducono alla formula $\text{AgO} + \text{C}^{14} \text{H}^4 \text{Az O}^2$.

0,648 Anilotato d'argento 0,095 acqua e 688 acido carbonico.

Per l'azoto

I. 0,5965 Anilotato d'argento 16,5 cm. cb. di gas umido a 16° e 0^m,766.

II. 0,5565 Idem 22 cm. cb. di gas umido a 17° e 0^m,766.

Per l'argento

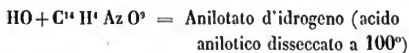
I. 0,511 Anilotato d'argento lasciarono, dopo la combustione, 0,1895 di metallo.

II. 0,518 Sale d'argento 0,1185 metallo.

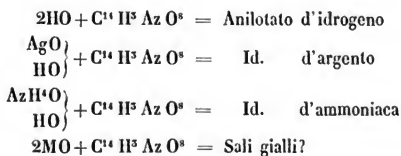
Onde si ha, per 100 parti,

	Esperienza		Calcolo
	I.	II.	
Carbonio	28,95	"	29,00
Idrogeno	1,60	"	1,58
Azoto	4,91	4,85	4,85
Argento	57,08	57,26	57,24
Ossigeno	27,22	"	27,55.

Considerando l'acido anilottico anidro come un acido unibasico, le formule de' composti precedenti diventano



Ma, per le ragioni di sopra accennate, è più probabile che sia un acido polibasico; ed in tale ipotesi i sali gialli sarebbero quelli che contengono più di un equivalente di base. Laonde parrebbe, che le formule razionali de' composti precedenti si dovessero scrivere come appresso:



ACIDO IODOPICRENICO.

Ho dato il nome di acido iodopicrenico ad un composto singolarissimo, che si forma per l'azione simultanea dell'iodo e della potassa sull'acido anilotico. Per ottenerlo si discioglie dell'acido anilotico in una soluzione acquosa di potassa e si riscalda la mescolanza. Quando è vicina a bollire si aggiunge dell'iodo a poco per volta. Sulle prime si manifesta una viva reazione, e l'iodo sparisce a misura che viene a contatto col liquido; ma a poco a poco la potassa resta saturata, e disciogliendosi dell'altro iodo la soluzione prende il solito color bruno che annunzia la presenza di quest'ultimo corpo allo stato libero. Aggiungendo della potassa, il color bruno della soluzione si dilegua immediatamente e si forma un abbondante precipitato cristallino di color giallo ranciato, che è la combinazione dell'acido iodopicrenico

colla potassa. Raccolto questo sale sopra un feltro, si lava con un po' di acqua distillata e poscia si fa cristallizzare una seconda volta nell'acqua bollente.

Depurato per tal modo il sale di potassa, volendone estrarre l'acido iodopicrenico si discioglie nell'alcoole misto ad acido idroclorico, e si fa bollire la mescolanza per alcuni secondi. L'iodopicrenato è completamente decomposto: l'acido resta disciolto nell'alcoole, e la maggior parte del cloruro di potassio si precipita. Col raffreddamento del liquido l'acido iodopicrenico cristallizza ritenendo qualche traccia di cloruro di potassio. Separato da quest'ultimo per mezzo dell'etere, si evapora a secco la soluzione eterea, e si fa cristallizzare il residuo, sciogliendolo nell'alcoole bollente.

Così ottenuto, l'acido iodopicrenico cristallizza talvolta in piccoli prismi romboidali di color giallo chiaro, talaltra in laminette micacee di un magnifico color giallo d'oro, somigliantissime all'ioduro di piombo cristallizzato. Non ostante tal differenza nell'aspetto esteriore de' cristalli, sottoposti all'analisi elementare mi diedero gli stessi risultati numerici. Quel che prova non essere gli acidi mentovati due corpi identici, ma semplicemente isomeri, è che ciascuno di essi disciolto nell'alcoole bollente, cristallizza sempre colla forma sua propria, nè mai l'uno prende le apparenze dell'altro. Non ho peranche potuto precisare le condizioni in cui l'acido iodopicrenico prende l'uno o l'altro de' due stati isomeri. Del resto, tranne le differenze di sopra notate, non se ne osservano altre; dimodochè quel che vado a dire delle proprietà dell'acido iodopicrenico è applicabile sì all'una che all'altra modificazione.

Questo corpo non ha odore. Il suo sapore è di un'amarezza insopportabile. Imbianca la carta tinta colla laccamuffa, senza arrossarla. Applicato sull'epidermide vi produce una macchia gialla indelebile, la quale non va via se non quando si stacca la stessa epidermide. È quasi insolubile nell'acqua, anche bollente,

molto solubile nell'alcoole e più ancora nell'etere. Col riscaldamento prima si fonde, poscia si scompone producendo una debole detonazione e sviluppando vapori d'iodo.

Combinandosi con la potassa, con la soda e con l'ossido d'ammonio forma de' sali di color giallo rancio magnificamente cristallizzati. Il sale di barite è poco solubile, e cristallizza in lamine di color rosso vivacissimo.

Le soluzioni acquose degl'iodopicrenati alcalini precipitano in rosso 'di ruggine col solfato di rame, in giallo canarino col percloruro di ferro, in giallo d'oro col nitrato di piombo, in giallo cedrina col sublimato e coll'allume, in bianco gialliccio col cloruro di cobalto. Al contrario non precipitano i sali di magnesio nè quelli di stronziana.

Le analisi dell'acido libero mi diedero i seguenti risultati, che conducono alla formula $\text{HO} + \text{C}^{12} \text{H}^2 \text{I}^2 \text{Az O}^5$.

I. 0,426 Acido iodopicrenico, 0,041 acqua e 0,291 acido carbonico.

II. 0,599 Idem 0,0575 acqua e 0,2725 acido carbonico.

0,8205 Idem 25,5 cm. cb. gas azoto umido a 16° e 0^m,760.

	Esperienza		Calcolo
	I.	II.	
Carbonio	18,65	18,62	18,46
Idrogeno	1,07	1,04	0,77
Iodo	"	"	64,87
Azoto	3,61	3,61	3,60
Ossigeno	"	"	12,30.

Se dagli elementi dell'acido anilotico si sottraggono due equivalenti di acido carbonico, resta $\text{C}^{12} \text{H}^2 \text{Az O}^5$, in cui sostituendo due equivalenti di iodo a due equivalenti d'idrogeno si ha $\text{C}^{14} \text{H}^2 \text{I}^2 \text{Az O}^5$, cioè la formula dell'acido iodopicrenico.

Ond'è che per produrre quest'ultimo l'acido anilotico cede alla potassa due equivalenti di carbonio e quattro di ossigeno allo stato di acido carbonico, e nel tempo stesso due equivalenti d'iodo prendono il luogo di due equivalenti d'idrogeno; il quale combinandosi con un'altra porzione di iodo produce dell'acido idroiodico, che reagendo sulla potassa forma ioduro di potassio.

Iodopicrorenato d'argento. — È una polvere gialla, leggiera ed insolubile, la quale si ottiene per doppia scomposizione, versando del nitrato d'argento in una soluzione d'iodopicrorenato di potassa, di soda o di ammoniaca. La sua formula è $\text{AgO} + \text{C}^{12} \text{H}^8 \text{I}^2 \text{Az O}^5$.

- I. 0,641 Iodopicrorenato d'argento diedero 0,0335 acqua e 0,341 acido carbonico.
- II. 0,6875 Idem 0,0355 acqua e 0,367 acido carbonico.
- III. 0,6455 Idem 0,0345 acqua e 0,343 acido carbonico.

Per l'azoto

- I. 0,746 Iodopicrorenato d'argento produssero 18 cm. cb. azoto umido a 18° e 0^m,762.
- II. 0,5695 Idem 14,5 cm. cb. azoto umido a 18° e 0^m,758.

Per determinare l'argento non ho potuto, come ne' casi ordinari, dosare il residuo della combustione del sale, giacchè il metallo resta in gran parte combinato coll'iodo allo stato di ioduro d'argento, ed in parte ridotto; per la qual cosa disciolsi il sale nell'acido nitrico coll'aiuto del riscaldamento, e precipitai la soluzione con acido idroclorico. In ultimo lavai il cloruro d'argento prima con alcoole e poi con acqua.

- I. 0,6935 Iodopicrorenato d'argento, 0,197 cloruro d'argento.
- II. 0,7005 Idem, 0,200 cloruro d'argento.

Da tutti questi dati risulta che 100 parti d'iodopicrenato d'argento contengono:

	<i>Esperienza</i>			<i>Calcolo</i>
	I.	II.	III.	
Carbonio	14,51	14,56	14,49	14,48
Idrogeno	0,58	0,57	0,59	0,40
Iodo	"	"	"	50,90
Azoto	2,79	"	"	2,82
Argento	21,40	21,51	"	21,67
Ossigeno	"	"	"	9,64.

Iodopicrenato di potassa. — Allo stato anidro ha per formula $KO + C^{12} H^2 I^2 Az O^5$. Il sale cristallizzato contiene tre equivalenti e mezzo di acqua combinata, o sia sette equivalenti di acqua per due di sale. Riscaldato a 100° , ovvero esposto nel vuoto pneumatico accanto all'acido solforico, lascia sviluppare tutta l'acqua che contiene e diventa anidro. Messo sopra una foglia di platino e scaldato sulla fiamma di una lampada, si scompone tutto ad un tratto, producendo una debole esplosione, e lasciando un abbondante residuo di carbone in forma di strisce nere che svolazzano nell'aria.

Cristallizza in lunghi aghi di color giallo-rancio, i quali sembrano de' prismi quadrangolari. Parlando dell'acido iodopicrenico, ho di già indicato il metodo che si tiene per preparare il sale di potassa. Le determinazioni quantitative de' suoi elementi hanno dato i risultati seguenti:

0,684 Iodopicrenato di potassa produssero 0,0845 acqua e 0,591 acido carbonico.

0,567 Idem trattati con acido solforico, ed infuocato il residuo in un crogiuolino di platino, lasciarono 0,067 di solfato neutro di potassa.

0,5495 Idem decomposti con un eccesso di potassa, produssero 0,555 ioduro d'argento.

L'iodopicrenato di potassa contiene adunque, in 100 parti:

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	15, 59 (*)	15, 65
Idrogeno	1, 57	1, 20
Iodo	54, 74	55, 00
Azoto	"	3, 05
Ossigeno	"	14, 85
Potassa	9, 87	10, 27.

Per determinare l'acqua di cristallizzazione, riscaldai fra 100° e 110° 1^g,788 d'iodopicrenato di potassa ben cristallizzato in una corrente di aria secca. La perdita fu di 0,121, cioè di 6,77 per 100: il calcolo indicherebbe 6,84.

Iodopicrenato di soda. — Si prepara come il sale precedente, adoperando soda invece di potassa; ovvero disciogliendo l'acido iodopicrenico in una soluzione bollente di carbonato di soda.

Cristallizza facilmente in lamine rettangolari di color giallo rancio. È solubile nell'acqua e nell'alcoole, ed ha le stesse reazioni del sale di potassa. Contiene 4 equivalenti d'acqua di cristallizzazione, che si sviluppano alla temperatura di 100°, ovvero nel vuoto.

0,4575 Iodopicrenato di soda diedero 0,066 acqua e 0,2665 acido carbonico.

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	15, 89	16, 07
Idrogeno	1, 60	1, 34
Azoto	"	3, 15
Iodo	"	56, 41
Ossigeno	"	16, 09
Soda	"	6, 96

(*) Si noti che nelle analisi degl'iodopicrenati alcalini il carbonio non è in difetto, come suole accadere in casi analoghi. L'acido organico contiene il doppio di iodo che occorrerebbe alla saturazione della base alcalina; questa perciò non resta allo stato di carbonato, ma di ioduro.

D'altra parte trovasi col solito metodo che 1 π , 148 d'iodopicrorenato di soda cristallizzato perde 0,0955 d'acqua, o sia 8,14 per cento. Secondo il calcolo la perdita dovrebbe essere di 8,01.

Le idee ricevute oggigiorno dai Chimici sulla natura degli acidi copulati suggeriscono considerazioni analoghe su quella degli acidi anilottico e iodopicrorenico. Ammesso difatto che il primo risulti dalla combinazione dell'acido salicilico all'acido nitrico, i quali nell'atto della loro unione abbandonano l'uno l'idrogeno, l'altro l'ossigeno necessari alla formazione di un equivalente d'acqua, la sua composizione sarà rappresentata dalla formula razionale $C^4 H^4 O^5 + Az O^4$, che denota un composto di acido iponitrico e di acido salicilico desidrogenato. La natura dell'acido iodopicrorenico potrà venire interpretata dietro lo stesso principio. Abbiamo veduto che per trasformarsi in acido iodopicrorenico l'acido anilottico perde due equivalenti di carbonio e quattro di ossigeno allo stato di acido carbonico, e due d'idrogeno, acquistando invece di questi ultimi due equivalenti d'iodo. Ora l'idrogeno ed il carbonio non possono venire che dall'acido salicilico, giacchè l'acido iponitrico non ne contiene. All'incontro l'ossigeno necessario alla trasformazione del carbonio in acido carbonico potrebbe esser fornito sì dall'uno che dall'altro, essendo un elemento comune ad entrambi. Se ammettiamo che l'acido iponitrico è quello che somministra questi quattro equivalenti di ossigeno, de' suoi elementi non resterebbe altro che l'azoto in combinazione colla materia organica. Intanto le reazioni dell'acido iodopicrorenico mostrano ad evidenza che tale supposizione sarebbe senza verun fondamento. Tanto l'acido libero quanto le sue combinazioni saline si decompongono col riscaldamento, producendo una deflagrazione simile a quella che ha luogo in una mescolanza di nitro e di una materia organica. Questo fenomeno è un indizio certo che il corpo in questione racchiude un ossiacido dell'azoto, e prova per conseguenza che non solo l'idrogeno ed il carbonio

vengono dalla scomposizione dell'acido salicilico, ma anche l'ossigeno. Ciò posto, sottraendo dalla formula dell'acido salicilico due equivalenti di carbonio, quattro di ossigeno, due d'idrogeno, e sostituendo a quest'ultimo due equivalenti di iodo, si ha una sostanza della formula $C^{12}H^3I^2O$, la quale reagendo sull'acido nitrico produce acqua e acido iodopicrenico. Per la qual cosa la formula razionale di quest'ultimo diventa $C^{12}H^2I^2O + AzO^4$.

Il corpo $C^{12}H^3I^2O$ non è conosciuto allo stato libero; ma un composto corrispondente, in cui il cloro tiene il luogo dell'iodo, è stato scoperto e descritto da Laurent col nome di acido clorofenesico. Quello che esiste nell'acido iodopicrenico, copulato coll'acido nitrico, sarebbe per conseguenza l'acido iodofenesico, e deriverebbe dall'acido fenico $C^{12}H^5O$, per la sostituzione di due equivalenti d'iodo a due equivalenti d'idrogeno.

La facilità con cui l'acido salicilico si trasforma in acido fenico ed in acido carbonico è un altro fatto che conferma vie maggiormente l'esattezza della formula adottata.

COMBINAZIONI DEL SALICILE.

Salicile. — Ho dato questo nome ad un corpo non peranco isolato, e per conseguenza non conosciuto allo stato libero, il quale nelle sue numerose combinazioni fa l'ufficio di corpo semplice. Unito all'idrogeno forma un composto in cui si osservano tutte le proprietà di un idracido, mentre coll'ossigeno dà origine ad un ossiacido molto energico. La sua composizione sarebbe rappresentata dalla formula $C^{14}H^5O^4$.

L'idracido del salicile, cui ho dato il nome di *acido idro-salicilico* o d'*idruro di salicile*, reagendo sugli ossidi metallici ingenera dell'acqua e de' composti binarii formati di salicile e de' metalli contenuti negli ossidi adoperati, che è quanto dire, de' saliciluri metallici, nello stesso modo appunto che fanno

gl'idracidi della Chimica minerale. Dunque il radicale di questa serie di composti si assomiglia moltissimo al cianogeno, il quale tuttochè composto di azoto e di carbonio, non si combina che coi corpi semplici, quasi fosse esso stesso un corpo elementare, e per le sue reazioni si avvicina al cloro ed agli altri alogeni.

Per ora io propongo la teorica del salicile come una semplice ipotesi, atta a spiegare le numerose metamorfosi della sostanza chiamata idruo di salicile, ed a collegare sotto un sol punto di vista i prodotti che ne risultano. Se altre ipotesi più plausibili di questa venissero prodotte, ovvero se la scoperta di altri fatti mostrasse essere erronea, io sarei il primo ad abbandonarla; ma fintantochè tale teorica si presta felicemente alla spiegazione di tutta una serie di fenomeni, non sarebbe ragionevole il rigettarla per questo solo che è fondata sull'esistenza di un corpo problematico. Del resto, il non aver potuto isolare finora il salicile non è una ragione per riguardare la sua esistenza allo stato libero come impossibile, giacchè, non avendo ancora potuto procacciarmi la quantità d'idruo di salicile che si richiederebbe a tale ricerca, non ho fatto sin qui che pochissimi tentativi, e non so che altri ne abbia fatti. Ora che conosco meglio la natura della salicina e le decomposizioni ond'è capace, spero non mi riuscirà difficile di trovare un processo per ottenere l'idruo di salicile più semplice e più produttivo di quello che oggi si adopera; ed allora tenterò ogni mezzo per arrivare a tale intendimento.

Idruo di salicile. — Questo corpo, che si può ottenere artificialmente decomponendo la salicina per mezzo di certi corpi ossidanti, ha tutte le proprietà di un olio essenziale, e fa parte di certa essenza naturale, che si cava colla semplice distillazione dai fiori di *spiræa ulmaria*.

Si prepara per mezzo della salicina, disciogliendo questa sostanza a caldo in una piccola quantità di acqua, ed aggiugnendovi, allorchè è tutta disciolta, un miscuglio di acqua, acido

solforico, e bicromato di potassa. Si riscalda il liquido misto in un apparato distillatorio, e si raccolgono i prodotti in un recipiente raffreddato all'esterno. Sulle prime si stabilisce una reazione molto viva, accompagnata da sviluppo abbondante di materie gassose, il perchè bisogna guardarsi dal versare sulla salicina tutto il miscuglio di acido solforico e bicromato di potassa in una sola volta. Il liquido che prima era rosso, ben presto diventa di color verde; nel recipiente si raccoglie un acqua di odore aromatico e di apparenza lattiginosa, dovuta alle innumerevoli goccioline d'idruro che vi sono sospese; nel tempo stesso si sviluppa dell'acido formico e dell'acido carbonico. A poco a poco le goccioline d'idruro si raccolgono in fondo dell'acqua, ove formano un liquido denso e di consistenza oleosa.

Ora che abbiamo de' dati certi sui componenti immediati della salicina, la sua trasformazione in idruro non è difficile ad intendersi. L'acido solforico decomponendo il bicromato di potassa rende libero l'acido cromico, il quale cedendo alla salicina la metà dell'ossigeno che contiene, si trasforma in sesquiossido di cromo. Quest'ultimo, dal suo canto, si combina coll'acido solforico esuberante contenuto nel liquido, per formare solfato di cromo, onde il color verde che prende la soluzione. Dall'altra parte l'ossigeno abbandonato dall'acido cromico reagisce tanto sulla saligenina quanto sullo zucchero ond'è composta la salicina. Alla saligenina toglie due equivalenti d'idrogeno per formare acqua, trasformandola in idruro di salicile; e combinandosi cogli elementi dello zucchero, forma acido carbonico e acido formico. Ho già fatto notare che mettendo la saligenina in queste stesse condizioni si ottiene idruro di salicile solamente, senza acido formico e acido carbonico; e che all'incontro, riscaldando dello zucchero con una mescolanza di acqua, acido solforico e bicromato di potassa, si forma acido formico ed acido carbonico, senza idruro. Conseguente-

mente la salicina che contiene la saligenina e lo zucchero, trattata nello stesso modo, fornisce al tempo stesso i prodotti che risultano dalla decomposizione di entrambi, cioè idruro di salicile, acido formico ed acido carbonico. La metamorfosi della saligenina in idruro è paragonabile a quella dell'alcoole in aldeide. In ambi i casi vi ha eliminazione di due equivalenti d'idrogeno, ed è prodotta dalla stessa cagione, cioè dall'influenza de' corpi ossidanti.

L'idruro di salicile bruto si presenta sotto l'aspetto di un olio di color rosso più o meno carico; il suo odore grato ed aromatico ricorda quello delle mandorle amare. Basta una semplice distillazione per privarlo di ogni colore, e renderlo limpido come acqua; ma lasciato per qualche tempo a contatto coll'aria libera, ovvero in bocce mal chiuse, torna a divenir rosso come prima. Del resto, tranne il colore, non soffre altra alterazione per il contatto dell'aria. Messo sulla lingua, produce quel senso di bruciore comune alla più parte degli olii essenziali. È discretamente solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcoole e nell'etere. La sua densità è di 1,1751 alla temperatura di 15°,5, e bolle a 196°,5 sotto la pressione di 0^m,760.

La soluzione acquosa ha lo stesso odore aromatico dell'idruro, scolora la carta di laccamuffa senza arrossarla, e tinge in paonazzo carico i sali di sesquiossido di ferro. Tal colore si conserva inalterato fuori del contatto dell'aria; ma all'aria libera sparisce a poco a poco; gli acidi lo distruggono all'istante. Al contrario i sali di protossido di ferro non vi hanno azione alcuna, e nessun altro sale metallico la precipita, salvo il sottoacetato di piombo, che vi produce un precipitato giallo.

Questo acido decompone i carbonati anche all'ordinaria temperatura, scacciandone l'acido carbonico. Messo a contatto cogli alcali caustici, vi si combina, sviluppando calore; e se la soluzione alcalina è abbastanza concentrata, il composto si separa sotto forma solida.

Se in una campanina di vetro piena di mercurio e capovolta in un bagno dello stesso metallo, si fa penetrare dell'idruro e poscia un po' di potassio, non appena seguito il contatto fra' due corpi, si produce un abbondante sviluppo di gas idrogeno e si forma un composto solido di potassio e salicile, quello stesso che si ottiene trattando l'idruro colla potassa. L'acido idroclorico e tutti gli altri idracidi messi nelle stesse condizioni producono fenomeni analoghi.

Il cloro ed il bromo spiegano sull'idruro di salicile un'azione molto energica, accompagnata da innalzamento di temperatura e da sviluppo abbondante di acido idroclorico o idrobromico. L'idruro si trasforma in una massa solida e concreta, composta di cloruro o di bromuro di salicile. L'iodo si discioglie abbondantemente nell'idruro di salicile, ma non vi si combina, tanto che se si dibatte la soluzione bruna che ne risulta con un poco di mercurio, l'iodo si unisce al metallo e l'idruro ricomparisce con tutte le proprietà di prima.

L'acido nitrico concentrato lo trasforma prima in un corpo cristallizzato giallo che ho chiamato *nitrosalicide*, quindi in acido carbazotico. L'acido nitrico debole lo converte in un nuovo acido cristallizzato in aghetti di color giallo, che non ho peranche analizzato. L'ammoniaca lo trasforma in salicilimide, sostanza azotata di color giallo e cristallizzata in prismi, la cui scoperta è dovuta ad Etting.

L'idruro di salicile, come accenna il suo nome, ha una tal composizione che si può riguardare come una combinazione di salicile e d'idrogeno, ed è un vero idracido a radicale composto, analogo all'acido idrocianico. La formula del salicile essendo $C^{14}H^5O^4$, quella dell'idruro diviene $C^{14}H^5O^4 + H$, o sia $C^{14}H^6O^4$. Per farne l'analisi elementare ho cercato di procurarmi dell'idruro purissimo e privo d'ogni traccia di acqua, condizione per quanto necessaria, altrettanto difficile ad ottenersi. Onde procurarsi l'idruro in tale stato, bisogna prima rettificarlo sul

cloruro di calcio fuso e poscia distillarlo rapidamente in uno stortino. L'acqua è la prima a svilupparsi; ma per avere dell'idruro completamente anidro, bisogna cambiare il recipiente quando una metà del liquido è già distillata, e raccogliere separatamente l'altra. Adoperando quest'ultima per le mie analisi, ho ottenuto i seguenti risultati:

	I.	II.	III.
Idruro impiegato	0,445	0,474	0,361
Acqua ottenuta	0,195	0,209	0,165
Acido carbonico	1,117	1,185	0,906.

I quali, tradotti in centesimi, danno:

	<i>Esperienza</i>			<i>Calcolo</i>
	I.	II.	III.	
Carbonio	68,45	68,17	68,44	68,85
Idrogeno	4,86	4,89	5,07	4,92
Ossigeno	26,69	26,94	26,49	26,25.

Onde si raccoglie che l'idruro di salicile è isomero coll'acido benzoico cristallizzato.

Per sapere se allo stato di vapore questi due corpi avessero una condensazione diversa, ho voluto determinare la densità del vapore dell'idruro col metodo di Dumas. I dati di quest'esperienza sono registrati nel seguente quadro:

Aumento di peso del pallone.	0g,421
Volume interno del pallone in centim. cub.	255
Temperatura del bagno segnata dal termometro a mercurio 250°, corrispondente a . . .	225°
del termometro ad aria.	
Temperatura della bilancia	15°
Pressione atmosferica	0 ^m ,764
Aria restata col vapore	0,0
Densità del vapore =	4,276.

Un equivalente d'idruro ridotto allo stato aeriforme occupa adunque 4 volumi, come gli altri idracidi, e ciascun volume di vapore racchiude

7 volumi vapor di carbonio = 2,9400

5 id. " d'idrogeno = 0,2073

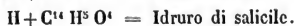
1 id. " d'ossigeno = 1,1057

Densità calcolata = 4,2530.

Quella che Dumas e Mitscherlich trovarono, ciascuno separatamente, per il vapore di acido benzoico, è rappresentata esattamente dallo stesso numero. Ecco adunque due corpi differentissimi per tutte le loro reazioni, i quali presentano la stessa composizione atomica e la stessa condensazione allo stato di vapore. Vedremo tra poco che hanno ancora lo stesso equivalente, e che combinati con le basi producono composti isomeri.

L'idruro di salicile non si combina con altri corpi, se non dopo di aver perduto alcuno de' suoi elementi. Perciò il cloro, il bromo, gli ossidi metallici messi a contatto con questa sostanza ne separano un equivalente d'idrogeno, e nel tempo stesso un equivalente di cloro, di bromo o di metallo si unisce in sua vece agli altri elementi dell'idruro. In quest'ultimo vi ha per conseguenza un equivalente d'idrogeno che si trova in uno stato diverso degli altri cinque, potendo venire eliminato da altri corpi; mentre 14 equivalenti di carbonio, 5 d'idrogeno e 4 di ossigeno vanno sempre uniti, fanno parte di tutti i composti di questa serie, e costituiscono ciò che ho chiamato salicile.

Premesse queste nozioni, s'intende agevolmente perchè, dotati della stessa composizione, l'idruro di salicile e l'acido benzoico differiscano tanto pei loro caratteri. Basta paragonare le formule razionali di tali sostanze per accorgersi che non potrebb'essere altrimenti:



Onde si vede che l'acido benzoico contiene dell'acqua ed un acido anidro; l'idruro, al contrario, dell'idrogeno ed un radicale metalloide: il primo è un ossiacido combinato coll'acqua, il secondo un idracido anidro. Essendo così diversi per la loro natura e pei principii immediati dei quali sono composti, sarebbe strano se i loro caratteri presentassero la più lontana somiglianza.

Facendo reagire l'idruro di salicile sopra un ossido metallico ha luogo una doppia scomposizione, per cui si forma acqua ed un saliciluro metallico isomero col benzoato corrispondente. Difatto:



Ecco adunque de' casi d'isomeria di cui possiamo intendere gli effetti e spiegare la cagione. Fra l'acido benzoico e l'idruro di salicile vi son le stesse relazioni che fra gli acidi idrati considerati come ossiacidi e gli stessi corpi riguardati come idracidi, secondo le due teoriche di Lavoisier e di Davy. L'acido benzoico corrisponde all'acido solforico $HO + SO^3$, l'idruro di salicile all'acido solforico $H + SO^4$.

Saliciluro di potassio. — Questo composto si ottiene facilmente mettendo l'idruro di salicile a contatto con una soluzione concentratissima di potassa. Rimestando la mescolanza con una bacchetta di vetro, l'idruro si concreta immediatamente in una massa salina di color giallo, che rimane senza disciogliersi nella soluzione alcalina messa in eccesso. Per depurarla si separa rapidamente dall'acqua madre, comprimendola fra carta sugante, e si discioglie nell'alcoole anidro e bollente. Col raffreddamento del liquido il composto cristallizza in lamine quadrate di color giallo d'oro e di bellissima apparenza, che somigliano al molibdato di potassa.

Il saliciluro di potassio è solubilissimo nell'acqua e nell'alcoole, e possiede reazioni alcaline. Esposto all'aria non si

altera se è ben secco; ma allo stato umido comincia dopo pochi minuti a coprirsi di macchie, le quali sul principio son verdi e poi diventano nerastre. Tale alterazione si propaga rapidamente a tutta la massa del sale, che finisce per trasformarsi in una polvere nera, la quale per l'aspetto non differisce dal nero di fumo. Tra poco renderò conto dell'esame che ho fatto di tale metamorfosi.

L'acido carbonico non altera il saliciluro di potassio nè allo stato secco, nè in soluzione; ma la più parte degli altri acidi lo decompongono immediatamente, rigenerando l'idruro di salicile. La sua soluzione tinge in paonazzo i sali di perossido di ferro; precipita in giallo i sali di piombo, di argento, di ossido e di sottossido di mercurio, di manganese, di barite ec. I cristalli di questo sale racchiudono una certa quantità d'acqua combinata, della quale riesce difficile privarli senza scomporli parzialmente. Allo stato anidro contiene un equivalente di potassio ed uno di salicile. Secondo Ettling, disciogliendo il saliciluro di potassio nell'alcoole caldo, ed infondendo dell'idruro di salicile nella soluzione, si ottiene un sale acido, che cristallizza col raffreddamento.

Saliciluro d'ammonio. — Versando dell'ammoniaca sull'idruro di salicile, si forma un composto solido, cristallino, giallo e poco solubile nell'acqua. Esponendo l'idruro all'azione dell'ammoniaca gassosa, si producono gli stessi fenomeni e si forma un sale cristallizzato in aghetti di color giallo. Queste combinazioni sono fugacissime e si decompongono colla massima sollecitudine, sviluppando ammoniaca e lasciando allo stato libero l'idruro di salicile.

Saliciluro di bario. — Questo sale si prepara per doppia scomposizione versando del cloruro di bario, o qualunque altro sale solubile di barite, in una soluzione concentrata di saliciluro di potassio. Si può ottenere ancora saturando a caldo una soluzione di barite coll'idruro di salicile: col raffreddamento del

liquido il saliciluro di bario si deposita in cristallini gialli aghi-formi. Contiene un equivalente di bario, uno di salicile e due di acqua di cristallizzazione.

0,522 Saliciluro di bario trattati con acido solforico e calcinati, lasciarono 0,292 di solfato di barite.

D'altra parte

0,650 dello stesso sale diedero 2,200 d'acqua e 0,898 di acido carbonico,

cioè, per 100 parti:

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	40,55 (*)	40,48
Idrogeno	5,41	5,57
Ossigeno	25,17	25,14
Bario	52,87	55,01.

Per conoscere se la perdita che questo sale prova col riscaldamento corrisponde alla quantità di acqua indicata dalla formula, ne riscaldai 1g,257 in una corrente di aria secca: dopo l'esperienza il suo peso era diminuito di 0,110, il che corrisponde a 8,8 per 100 di acqua. Il calcolo darebbe 8,6.

Saliciluro di rame. — Questo composto si prepara mettendo dell'idrato di rame recentemente precipitato in una soluzione acquosa d'idruro di salicile e dibattendo il miscuglio: il colore dell'idrato si cambia immediatamente in verde; e se la soluzione d'idruro è in eccesso rispetto all'ossido, tutto l'idrato si trasforma in saliciluro di rame. Raccolto il precipitato su di un filtro, si lava con alcoole e si prosciuga a bagno maria. Così ottenuto è una polvere verde, leggiera, amorfa, di sapore metallico leggermente aromatico, e quasi del tutto insolubile.

(*) L'acido carbonico fornito dall'analisi non dà che 57,67 di carbonio sopra 100 parti di saliciluro di bario; ma a questa quantità bisogna aggiungere 2,88 di carbonio che restano nel tubo combinati colla barite allo stato di carbonato.

Riscaldando questo sale all'aria, si sviluppano vapori bianchi ed abbondanti, i quali condensandosi sui corpi freddi, producono delle laminette cristalline dotate di molto splendore. Facendo la medesima esperienza in una storta piena di gas acido carbonico, si sollevano vapori della stessa natura che vanno a condensarsi nel collo della storta in un liquido oleoso, il quale raffreddandosi cristallizza. Questa sostanza sarebb'ella forse il salicile? La quantità di materia onde potevo disporre non mi ha permesso di decidere tal questione; ma inclino a credere che sia realmente così, tanto più che per residuo dell'operazione si ottiene una polvere di color rosso, la quale pare non esser altro che rame metallico.

Il saliciluro di rame non racchiude acqua combinata, almeno dopo di essere stato scaldato a 100° , e si compone di un equivalente di rame ed uno di salicile. La sua formula è per conseguenza $\text{Cu} + \text{C}^{\text{II}} \text{H}^{\text{O}}$.

Coll'analisi elementare da

I. 0,466 di Saliciluro di rame ottenni 0,146 d'acqua e 0,959 di acido carbonico.

II. 0,466 Idem 0,144 acqua e 0,925 acido carbonico.

Colla calcinazione all'aria libera

I. 0,526 di Saliciluro di rame lasciarono 0,082 di ossido per residuo.

II. 0,510 Idem 0,079 ossido di rame.

	Esperienza		Calcolo
	I.	II.	
Carbonio	54,94	54,13	55,00
Idrogeno	5,47	5,43	5,27
Ossigeno	21,51	22,10	20,98
Rame	20,08	20,54	20,75.

ALTERAZIONE DEL SALICILURO DI POTASSIO ALL'ARIA UMIDA.

Ho fatto precedentemente osservare, che quantevolte si lascia per un certo tempo a contatto dell'aria il saliciluro di potassio non ben prosciugato, questo composto non tarda ad alterarsi coprendosi di macchie verdastre, che poscia diventano nere e si estendono a tutta la massa salina. Se si fa tale esperienza in un tubo pieno di ossigeno sul tino a mercurio, si vede diminuire il volume gassoso a seconda che l'alterazione progredisce. In ultimo tutto l'ossigeno resta assorbito, e non si sviluppa altra sostanza gassosa in sua vece. Nessun cambiamento si manifesta se si rinchiede il saliciluro di potassio in un'atmosfera priva di gas ossigeno, ovvero se tanto il sale quanto l'ossigeno son privi di umidità. Ond'è manifesto che l'acqua e l'ossigeno sono gli agenti indispensabili di tal fenomeno.

Quando la trasformazione è completa, il prodotto ha l'aspetto del nero animale. Esso si compone di due sostanze diverse, l'una delle quali si discioglie facilmente nell'acqua, dove l'altra è pressochè del tutto insolubile. Quest'ultima è di un nero perfetto, insipida, senza odore, solubilissima nell'alcoole, nell'etere e ne' liquidi alcalini. In quest'ultimo caso le soluzioni sono precipitate dagli acidi, ed allora il corpo nero ricomparisce con tutte le sue proprietà.

Questa sostanza, alla quale ho dato il nome di *acido melanico* per alludere al suo colore, scompone i carbonati alcalini con sviluppo di acido carbonico, producendo delle soluzioni di color bruno. Riscaldata all'aria libera brucia senza fiamma, e non lascia residuo di sostanza minerale dopo la combustione. Infine per le sue proprietà non differisce gran fatto dall'acido ulmico, salvo che il suo colore è di un bel nero vellutato. Non sarebbe improbabile che quest'acido facesse parte del terriccio, e costituisse l'ultimo periodo della metamorfosi di tale sostanza.

Per determinarne la composizione ho prescelto il melanato d'argento, che ho preparato sciogliendo l'acido melánico nell'ammoniaca, e precipitando la soluzione con nitrato d'argento, dopo di aver separato l'ammoniaca esuberante per mezzo dell'ebollizione. Il sale era in forma di polvere nera e pesante. Avendolo ben disseccato ad una temperatura di 120° ed in tale stato analizzato, da

0,500 ottenni 0,088 acqua e 0,500 acido carbonico;
0,200 lasciarono, dopo la combustione, 0,096 argento metallico.

Da tali dati risulta che il melanato d'argento ha per formula $\text{AgO} + \text{C}^{\text{H}}\text{O}^{\text{S}}$. Difatto si avrebbe da 100 parti di sale:

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	27, 27	27, 27
Idrogeno	1, 95	1, 82
Ossigeno	22, 78	21, 82
Argento	48, 00	49, 09.

Per l'acido libero ebbi i seguenti risultati:

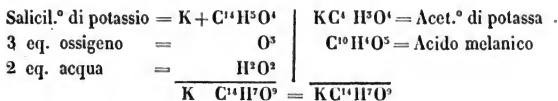
- 0,550 Acido melánico 0,127 acqua, 0,722 acido carbonico. D'onde

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	56, 25	57, 78
Idrogeno	4, 03	3, 85
Ossigeno	39, 72	38, 57.

Per indagare in che stato di combinazione si trovavano gli altri elementi del saliciluro di potassio, presi ad esaminare il liquido per mezzo del quale avevo separato l'acido melánico. Esso aveva le appresso reazioni. Alle carte reagenti non si mostrava nè acido nè alcalino. Evaporato a bagno maria, lasciò un residuo salino quasi bianco e deliquescente, il quale infuocato in un crogiuolo di platino, si scomponeva, lasciando

in ultimo un residuo di carbonato di potassa. La soluzione non veniva precipitata nè dai sali di calce, nè da quelli di barite, nè dall'acetato di piombo. Il nitrato d'argento e quello di sottossido di mercurio vi cagionavano un precipitato bianco caseoso. Questi saggi indicherebbero che la sostanza in questione era acetato di potassa; nondimeno, per escludere ogni dubbio, mischiai il liquido con acido solforico, e distillai il miscuglio finchè i $\frac{2}{3}$ circa erano passati nel recipiente. Il liquido distillato avea un debole odor di aceto; lo saturai con idrato di barite, e precipitai la base eccedente per mezzo dell'acido carbonico. Fatto bollire, filtrato, e poscia evaporato a secchezza, lasciò un residuo salino avente tutte le proprietà e le reazioni dell'acetato di barite. Versando su questo residuo dell'acido solforico concentrato, si svilupparono in abbondanza vapori di acido acetico.

Da quel che precede si raccoglie adunque, che il saliciluro di potassio in presenza dell'acqua e dell'ossigeno si trasforma in acido melanico ed in acetato di potassa. D'altra parte, poichè la quantità di acido acetico prodotto basta appunto a formare colla potassa un sale neutro, naturalmente consegue che per ciascuno equivalente di saliciluro di potassio si forma un solo equivalente di acido acetico. Ora la composizione del saliciluro di potassio è tale, che aggiungendo ai suoi elementi tre equivalenti d'ossigeno e due di acqua, si ha esattamente quella dell'acido melanico e dell'acetato di potassa, presi insieme, come dimostra l'equazione seguente:



Acido salicilico. — Quest'acido, che nella serie de' composti del salicile costituisce l'ossido di tal radicale, si ottiene fon-

dendo un miscuglio d'idruro e di potassa caustica in eccesso. Sulle prime la massa diventa di color rosso carico, ma indi a poco si scolora compiutamente, sviluppando gas idrogeno, come si osserva quando si tratta allo stesso modo l'essenza di mandorle amare. Cessato lo sviluppo gassoso, si ritrae la sostanza dal fuoco, si discioglie in acqua, e si scompone versandovi dell'acido idroclorico. Allora l'acido salicilico si precipita in fiocchi cristallini e leggeri, che hanno l'aspetto dell'acido benzoico. Per depurarlo basta disciogliere il prodotto brutto nell'acqua bollente e farlo nuovamente cristallizzare. Secondo Gerhardt, si può ottenere ancora l'acido salicilico, sottomettendo la salicina allo stesso trattamento: si sviluppa del gas idrogeno dalla massa fusa, e si forma acido salicilico ed acido ossalico, che restano combinati colla potassa allo stato salino. Versando un acido nella soluzione alcalina, si precipita l'acido salicilico, e l'acido ossalico resta nell'acqua madre.

Cahours ha trovato ultimamente che l'olio essenziale della *Gualtheria procumbens*, conosciuto in commercio col nome di *olio di Wintergreen*, è un etere naturale composto di acido salicilico ed ossido di metile. Questo etere composto, che si può formare artificialmente distillando una mescolanza di spirito pirelegnoso, acido idroclorico e acido salicilico, presenta il fatto importante di contenere due corpi, i quali non erano stati peranche rinvenuti nel regno organico, e non si conoscevano che come prodotti artificiali.

L'acido salicilico è pochissimo solubile nell'acqua fredda, discretamente solubile nell'acqua bollente, solubilissimo nell'alcoole e nell'etere. La sua soluzione acquosa colora i sali di perossido di ferro in paonazzo, come fa l'idruro di salicile; arrossa vivamente la tintura di laccamuffa, e scompone i carbonati. Ha un sapore dolciastro che irrita la gola e provoca la tosse.

L'acido solforico concentrato non l'altera a freddo: col riscaldamento lo incarbonisce, sviluppando acido solforoso. Ri-

scaldato coll'acido nitrico produce acido carbazotico. L'acido nitrico fumante lo trasforma in acido anilico all'ordinaria temperatura. Esposto all'azione del calore, prima si fonde e poscia si volatilizza senza scomporsi: i vapori condensandosi cristallizzano in lunghi aghi bianchi molto somiglianti all'acido benzoico sublimato.

L'acido salicilico, cristallizzato contiene un equivalente di acqua funzionante da base, la quale non può venir separata che da una base più energica. La sua formula è per conseguenza $\text{HO} + \text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{O}}\text{O}^{\text{S}}$:

	I.	II.
Acido salicilico	0, 507	0, 550
Acqua	0, 122	0, 140
Acido carbonico	0, 678	0, 775,

o sia, per 100 parti:

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	60, 22	60, 38	60, 87
Idrogeno	4, 41	4, 44	4, 55
Ossigeno	35, 37	35, 18	34, 78.

Per verificare l'equivalente dell'acido salicilico con qualche esperienza diretta, prescelsi il salicilato d'argento. Questo sale si presenta in polvere bianca insolubile, e si ottiene facilmente per doppia scomposizione versando del nitrato d'argento neutro in una soluzione di salicilato d'ammoniaca.

08,420 Salicilato d'argento produssero 0,079 acqua e 0,550 acido carbonico;
0, 507 dello stesso sale lasciarono, dopo la combustione, 0,135 di argento metallico:

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	54, 41	54, 29
Idrogeno	2, 09	2, 04
Ossigeno	20, 18	19, 59
Argento	43, 52	44, 08.

Cloruro di salicile. — Se nell'idruro di salicile si fa passare una corrente di gas cloro, ha luogo una reazione vivissima accompagnata da innalzamento di temperatura e da sviluppo di acido idroclorico. Cessati tali fenomeni, il liquido raffreddandosi cristallizza in una massa bianca e concreta. Sciogliendo questo prodotto nell'alcoole caldo si ottiene col raffreddamento il cloruro di salicile cristallizzato in lamine rettangolari d'aspetto perlaceo. In tale stato non si può riguardare come purissimo, giacchè ritiene qualche traccia d'una materia oleosa di odore spiacevole, la quale macchia la carta come fanno le sostanze grasse. Privata da quest'ultima con reiterate soluzioni e cristallizzazioni, prende una forma cristallina affatto diversa dalla precedente, abbenchè io non possa affermare che appartengano a sistemi cristallini differenti. Quando il cloruro di salicile è perfettamente puro cristallizza in lunghi prismi appartenenti al sistema rettangolare dritto, e bianchi come la neve. Ha un sapore forte e pungente, ed un odore sgradevole e caratteristico.

Nell'acqua è pochissimo solubile; ciò non ostante la soluzione acquosa prende una tinta violacea molto pronunziata a contatto de' sali di sesquiossido di ferro. È solubilissima al contrario nell'alcoole, nell'etere e nelle soluzioni degli alcali fissi. In quest'ultimo caso il liquido è di color giallo d'oro, e contiene una combinazione chimica dell'alcali col cloruro di salicile. Quelle a base di potassa e di soda sono ancora capaci di cristallizzare. I composti che forma cogli altri ossidi son quasi tutti insolubili, di color giallo, e si preparano per doppia scom-

posizione. Gli acidi decompongono le combinazioni precedenti, precipitandone il cloruro di salicile con tutte le sue proprietà.

L'ammoniaca non pare combinarsi direttamente col cloruro di salicile, ma reagendo su tale sostanza dà origine ad un nuovo prodotto, del quale parlerò tra poco.

Il cloruro di salicile possiede una stabilità veramente straordinaria, perlochè non solo si combina colle sostanze alcaline, ma si può perfino far bollire con una soluzione concentratissima di potassa senza che si decomponga. Dopo tal trattamento, neutralizzando l'alcali per mezzo di un acido, si può ritrarre il cloruro di salicile con tutti i suoi caratteri abituali.

Riscaldato, prima si fonde in un liquido senza colore, poscia si volatilizza. Il suo vapore s'infiama facilmente in contatto de' corpi accesi, e brucia con fiamma verde sui margini. Se viene riscaldato in vasi chiusi ad una temperatura non molto elevata, si sublima facilmente condensandosi in cristalli leggieri, aghiformi e bianchi come neve.

L'acido solforico concentrato discioglie il cloruro di salicile in un liquido giallo, che vien precipitato dall'acqua. L'acido nitrico lo trasforma in acido ossalico per mezzo del riscaldamento.

La sua formula è $C^{14}H^{10}O^4 + Cl$, la quale denota una combinazione di un equivalente di cloro con uno di salicile. Le analisi conducono allo stesso risultato:

	I.	II.	III.
Cloruro di salicile	0,456	0,500	0,400
Acqua	0,155	0,156	0,116
Acido carbonico	0,892	0,972	0,778

Per il cloro:

	I.	II.
Cloruro di salicile	0,645	0,600
Cloruro d'argento	0,591	0,556

100 parti contengono adunque:

	<i>Esperienza</i>			<i>Calcolo</i>
	I.	II.	III.	
Carbonio	55,54	55,01	55,04	55,78
Idrogeno	3,24	3,46	3,21	3,20
Cloro	22,60	22,04	22,52 (*)	22,65
Ossigeno	20,82	21,49	21,45	20,59.

Bromuro di salicile. — Questa sostanza somiglia moltissimo alla precedente, e si prepara con un processo analogo, trattando l'idruro di salicile col bromo.

Il bromuro di salicile cristallizza in aghetti privi di colore, ha le stesse reazioni del cloruro, e com'esso forma delle combinazioni definite colle basi. L'analisi ha dato:

	I.	II.
Bromuro di salicile	0,500	0,400
Acqua	0,117	0,089
Acido carbonico	0,765	0,608

D'altronde

0g,582 Bromuro di salicile diedero 0,539 bromuro d'argento:

	<i>Esperienza</i>		<i>Calcolo</i>
	I.	II.	
Carbonio	41,72	41,45	42,15
Idrogeno	2,60	2,47	2,51
Ossigeno	16,80	17,20	16,07
Bromo	58,88	58,88	59,27.

(*) Secondo la media delle due determinazioni.

AZIONE DELL'AMMONIACA SUI COMPOSTI PRECEDENTI.

Le combinazioni del salicile hanno molta tendenza ad appropriarsi gli elementi dell'ammoniaca sotto forma diversa da quella in cui si trovano ne' sali ammoniacali, dando origine per tal modo ad alcune sostanze azotate di una composizione singolarissima. Questi prodotti artificiali somigliano moltissimo a certe materie azotate le quali si formano nella natura vivente, e non sono state peranche ottenute coi mezzi della Chimica. Tali sono, a modo d'esempio, la caffeina, l'asparagina, l'indaco, gli alcaloidi ec. La produzione artificiale delle materie organiche azotate per mezzo dell'ammoniaca merita adunque tutta l'attenzione de' Chimici, perciocchè ravvicina queste metamorfosi de' laboratori a quelle che si operano in seno delle piante. Ed io tengo per certo che nel formare i corpi azotati la natura si vale di mezzi analoghi a quelli adoperati dalla Chimica; essendo indubitato che tutto l'azoto contenuto in tali sostanze, non perviene alle piante che sotto forma di ammoniaca.

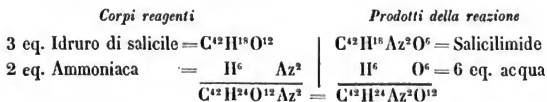
Noi ignoriamo per qual ragione de' corpi così stabili, come sono l'ammoniaca e i derivati del salicile, si decompongano reciprocamente con tanta facilità, per dare origine a nuovi composti. L'idruro, il cloruro, il bromuro di salicile, come dianzi ho fatto notare, funzionano da acidi, e però si combinano con le basi per formare de' composti salini. L'ammoniaca, o per dir meglio l'ossido d'ammonio, che ordinariamente fa ufficio di base, si unisce come tale ai corpi mentovati per formare de' sali; ma i composti che ne risultano hanno un'esistenza passeggera e poco durevole. Perciò lasciati all'aria libera si decompongono, sviluppando ammoniaca; ovvero se vengono riscaldati, anche di pochi gradi, si cambia intieramente l'equilibrio delle loro molecole e si trasformano in altri prodotti in forza di una reazione che si stabilisce tra l'idrogeno dell'ammoniaca e l'ossigeno della materia organica.

Salicilimide. — Questa sostanza è stata scoperta ed analizzata da Ettling: ciò non ostante darò un cenno delle sue principali proprietà e della sua composizione, per collegarla ad altri corpi analoghi da me trovati.

Per preparare la salicilimide si versa a goccia a goccia dell'ammoniaca in una soluzione alcoolica d'idruro di salicile: il liquore si trasforma in una specie di poltiglia, composta di cristallini gialli aghiformi. Riscaldando il liquido i cristalli primamente depositati si disciolgono, e col raffreddamento si formano de' prismi di color giallo d'oro e trasparenti, che costituiscono la sostanza in esame.

La salicilimide è insolubile nell'acqua sia fredda, sia bollente, e si scioglie pochissimo nell'alcoole. La sua proprietà più essenziale è quella di venir decomposta dagli acidi e dagli alcali, rigenerando l'idruro di salicile e l'ammoniaca.

La sua composizione è data dalla formula $C^{42}H^{18}Az^3O^6$, e risulta dall'azione di due equivalenti d'ammoniaca sopra tre equivalenti d'idruro di salicile, i quali combinandosi producono un equivalente di salicilimide e sei equivalenti d'acqua, come fa vedere l'equazione seguente:



Clorosamide. — Qualora si fa passare una corrente di gas ammoniacco ben secco sul cloruro di salicile ridotto in polvere, il gas viene assorbito ed il cloruro di salicile si colora in giallo. Nello stesso tempo, verso l'estremità del tubo per cui si sviluppa il gas sovrabbondante, si raccoglie dell'acqua che si condensa sulla interna sua superficie in forma di rugiada. Per esaurire l'azione è necessario ritrarre di tempo in tempo la materia dal tubo, polverizzarla e farvi passar nuovamente del gas ammoniacco.

Terminata l'operazione, si discioglie il prodotto giallo nell'alcoole anidro e bollente, il quale raffreddandosi abbandona la clorosamide in bei cristallini gialli ed iridati.

Il prodotto brutto trattato con acqua non cede la più piccola traccia di sale ammoniaco, e per quanto diligentemente si esamini, non riesce scoprirvi altra sostanza, oltre la clorosamide. L'ammoniaca adunque si decompone in contatto del cloruro di salicile, ma il suo idrogeno si combina coll'ossigeno della materia organica di preferenza che col cloro, e forma dell'acqua, sebbene l'affinità del cloro per l'idrogeno superi di gran lunga quella dell'ossigeno. Probabilmente si troverà la ragione di tale anomalia quando si conoscerà meglio l'intima costituzione de' composti del salicile.

La clorosamide cristallizza in pagliette di color d'oro. È insipida; insolubile nell'acqua, alla quale ciò non ostante comunica il suo colore; solubile nell'alcoole e nell'etere, soprattutto a caldo. Riscaldata cogli acidi ovvero cogli alcali, appropriandosi gli elementi dell'acqua, riproduce l'ammoniaca ed il cloruro di salicile. L'acqua semplice, ed anche l'alcoole acquoso producono lo stesso effetto. L'alcoole anidro, al contrario, non vi esercita nessuna azione.

L'analisi di questo corpo mi ha dato i seguenti numeri:
Per l'idrogeno ed il carbonio

0,552 Clorosamide impiegata

0,165 Acqua ottenuta

1,080 Acido carbonico id.

Per l'azoto

0,600 Clorosamide

55 cm. cub. azoto umido a 15°,5 e 0^m,751.

Per il cloro

0,600 Clorosamide

0,582 Cloruro d'argento;

i quali conducono alla formula $C^{21}H^{15}Az^2Cl^3O^6$.

Comparando i risultati delle analisi con quelli del calcolo si ha:

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	55, 36	56, 06
Idrogeno	5, 44	5, 54
Azoto	6, 59	6, 25
Cloro	25, 00	25, 69
Ossigeno	11, 81	10, 68.

Bromosamide. — Questa sostanza si prepara con un metodo analogo a quello con cui si ottiene la clorosamide. I fenomeni che si producono durante l'azione del gas ammoniacco sul bromuro di salicile sono identici con quelli cui dà origine il cloruro sottomesso allo stesso trattamento. Anche in questo caso si forma dell'acqua ed un prodotto giallo, il quale non differisce dalla clorosamide che per contenere bromo invece di cloro.

La bromosamide trattata tanto cogli alcali quanto cogli acidi, si scompone, ed appropriandosi gli elementi dell'acqua riproduce l'ammoniaca ed il bromuro di salicile ond'ebbe origine. L'acqua, l'alcoole, l'etere operano su questa sostanza come sulla clorosamide. Infine è tale la somiglianza che si nota tra le proprietà di entrambe, che quanto s'è detto dell'una si può applicare all'altra. La sua composizione è rappresentata dalla formula $C^{12}H^{15}Az^3Br^5O^6$. Ecco i dati delle analisi.

Per l'idrogeno ed il carbonio

- I. 0, 517 Bromosamide impiegata
- 0, 077 Acqua ottenuta
- 0, 499 Acido carbonico id.

- II. 0, 500 Bromosamide
- 0, 120 Acqua
- 0, 787 Acido carbonico.

Per il bromo

0,800 Bromosamide

0,762 Bromuro d'argento.

Per l'azoto

0,504 Bromosamide

21,5 cm. cub. gas azoto umido a 15°,5 e 0^m,759.

Combinando tutti questi dati avremo la seguente composizione in centesimi:

	Esperienza		Calcolo
	I.	II.	
Carbonio	42,92	42,92	45,61
Idrogeno	2,70	2,66	2,60
Azoto	5,01	5,01	4,84
Bromo	40,00	40,00	40,65
Ossigeno	9,37	9,41	8,52.

Salicilamide. — Parlando dell'acido salicilico ho già accennato che, secondo le sperienze di Cahours, quest'acido combinato coll'ossido di metile costituisce l'olio volatile che si estrae dai fiori della *Gualtheria procumbens*. Lo stesso Chimico cimentando quest'etere composto con diversi agenti è riuscito ad ottenere de' nuovi prodotti, tra i quali la salicilamide.

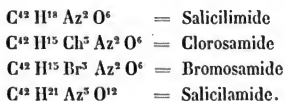
Quest'ultima sostanza si ottiene per l'azione lenta dell'ammoniaca liquida sul salicilato di metile. Mescolando un volume di quest'ultimo con 5 o 6 di ammoniaca, ed abbandonando il miscuglio in una boccia chiusa, l'olio sparisce a poco a poco, e dopo alcuni giorni di contatto si trovano i due liquidi incorporati in un solo. Il miscuglio è di color giallo scuro, ed evaporato a metà del volume primitivo, produce de' cristalli agghiformi. Tirato a secchezza lascia un residuo bruno e cristallino, il quale sottomesso alla distillazione, sviluppa da principio de' vapori ammoniacali; poscia dà un liquido, che raffreddandosi si solidifica in massa cristallina di color giallo di solfo. Discio-

gliendo quest'ultima nell'etere ed abbandonando la soluzione all'evaporazione spontanea, la salicilamide cristallizza.

La salicilamide depurata con ripetute cristallizzazioni è pochissimo solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente, solubilissima nell'alcoole e nell'etere. Riscaldata con precauzione si volatilizza senza scomporsi, ed arrossa la tintura di laccamuffa.

L'ammoniaca opera sul salicilato di metile come sull'ossalato di etile, cioè ne separa la base organica allo stato d'idrato, e reagendo sugli elementi dell'acido, produce un composto che è all'acido salicilico ciò che l'ossamide è all'acido ossalico. La formula della salicilamide è per conseguenza $C^{14}H^7AzO^4$, la quale racchiude gli elementi dell'acido salicilico anidro e dell'ammoniaca, meno un equivalente d'idrogeno ed un equivalente d'ossigeno, che si sono riuniti nell'atto della reazione per formare acqua. Questa sostanza è isomera coll'acido antranilico scoperto da Fritzsche.

Per meglio osservare le relazioni che possono esservi fra i 4 composti enumerati, sarà utile mettere in confronto le formule che rappresentano la loro composizione, avvertendo che per la salicilamide prenderò il triplo della formula dianzi esposta, acciò si possano più facilmente notare i rapporti che vi sono fra i composti di questa serie. Avremo:



Onde risulta che i tre primi composti hanno la stessa costituzione atomica, e solo differiscono perchè 3 equivalenti d'idrogeno della salicilamide sono rimpiazzati da 3 equivalenti di cloro nella clorosamide e da 3 equivalenti di bromo nella bromosamide. Quindi fra questi tre composti sono le stesse rela-

zioni che si osservano fra l'idruro, il cloruro ed il bromuro di salicile. La salicilamide, al contrario, ha un tipo di composizione diverso, mentre per la stessa quantità di carbonio contiene più idrogeno, più azoto e più ossigeno de' composti precedenti.

Nitrosalicide. — Riscaldando dell'idruro di salicile con acido nitrico alquanto diluito, si manifesta una vivissima effervescenza accompagnata da sviluppo di vapori nitrosi; nel tempo stesso l'idruro diviene più denso e va in fondo del liquido acido, dove prima vi galleggiava. In tale stato raffreddandosi si assoda in una sostanza gialla e cristallina, che è la *nitrosalicide* bruta. Per depurarla basta disciogliere tal prodotto nell'alcoole bollente e lasciarlo cristallizzare. Allora si presenta in cristallini aghiformi, gialli e lucenti.

La nitrosalicide è di color giallo d'oro, di sapore astringente ed amaro, poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcoole. In contatto delle sostanze alcaline diventa immediatamente di color rosso di sangue.

Per la sua composizione ho trovato che

0^g,500 danno 0,086 acqua e 0,547 acido carbonico.

0,286 producono 20 cent. cub. di gas azoto saturo di umidità a 8° e 0^m,7755.

D'onde si deduce la formula $C^{14}H^4AzO^8$.

	<i>Esperienza</i>	<i>Calcolo</i>
Carbonio	49,72	50,50
Idrogeno	5,18	5,00
Azoto	8,65	8,58
Ossigeno	58,47	58,52.

CONCLUSIONI

Le digressioni in cui ho dovuto necessariamente dilungarmi, parlando de' numerosi prodotti generati dalla salicina, non mi hanno permesso di tenere quell'ordine che sarebbe il più naturale ed il più conducente a dare una giusta idea della loro natura. Ora che posso supporre cogniti i corpi di cui ho dato la descrizione, riassumerò in poche parole le cose principali trattate in questa Memoria, mostrando che tutti i fatti onde si compone la storia della salicina si possono ridurre ai seguenti capi principali.

1.° La salicina trattata colla sinaptasia si scinde in due altri corpi, uno de' quali è lo zucchero d'uva, identico per tutti i caratteri e per la composizione con quello che si estrae dall'uva e dagli altri frutti, e che si fabbrica artificialmente sottoponendo l'amido all'azione degli acidi o della diastasia; l'altro prodotto è un nuovo corpo organico cui ho dato il nome di saligenina. Le proprietà dello zucchero essendo note a tutti, non è necessario parlarne.

2.° La saligenina è una nuova sostanza cristallizzata, capace di molte metamorfosi in contatto degli agenti chimici. Il cloro la trasforma consecutivamente in clorosaligenina, bichlorosaligenina, perchlorosaligenina: composti dello stesso tipo della saligenina, in cui uno, due, tre equivalenti d'idrogeno sono rimpiazzati da altrettanti equivalenti di cloro. In ultimo la converte in acido clorofenisico identico con quello che Laurant e Erdmann avevano già ottenuto per l'azione del cloro sull'indaco. Fusa colla potassa caustica, sviluppa idrogeno e si trasforma in acido salicilico. Trattata con certi corpi ossidanti, abbandona due equivalenti d'idrogeno e si converte in idruro di salicile.

3.° L'idruro di salicile è un idracido a radicale composto, il quale si può ottenere artificialmente desidrogenando la

saligenina per mezzo de' corpi ossidanti, e fa parte dell'essenza naturale che si estrae colla semplice distillazione dai fiori di ulmaria. Il cloro, il bromo, il potassio, gli ossidi metallici ne separano un equivalente d'idrogeno; ed un equivalente di cloro, di bromo, di potassio o di altro metallo subentra in sua vece per formare il cloruro, il bromuro di salicile ed i saliciluri metallici. Riscaldato coll'idrato di potassa fondente, scompone l'acqua dell'idrato: l'idrogeno si sviluppa, l'ossigeno trasforma l'idruro di salicile in acido salicilico, che è l'ossido del salicile.

4.° Trattando col cloro la salicina, lo zucchero che vi è contenuto non soffre alterazione alcuna; ma la saligenina si trasforma successivamente in clorosaligenina, biclorosaligenina, perclorosaligenina. Questi prodotti incontrando allo stato nascente lo zucchero della salicina, vi si combinano formando altrettanti composti dello stesso tipo della salicina.

5.° L'acido cromatico, o in sua vece una mescolanza di acido solforico e bicromato di potassa, ossida i componenti della salicina, trasformando lo zucchero in acido formico ed in acido carbonico, la saligenina in idruro di salicile. I corpi ossidanti deboli, come l'acido nitrico a 20° B., producono soltanto l'ultima di queste metamorfosi, cioè trasformano la saligenina in idruro di salicile, lasciando intatto lo zucchero, dimodochè l'idruro di salicile e lo zucchero combinandosi formano la sostanza che ho descritta col nome di elicina. La sinaptasia, gli alcali e gli acidi decompongono tutti l'elicina, trasformandola in zucchero e idruro di salicile che sono i suoi componenti immediati.

D'altra parte se si fa passare del cloro sull'elicina in contatto coll'acqua, l'idruro di salicile che questa contiene si trasforma in cloruro, ed il cloruro di salicile prodotto si unisce allo zucchero per formare la cloroelicina. Il bromo vi spiega un'azione analoga. La cloroelicina e la bromoelicina appartengono al tipo dell'elicina, e com'essa si decompongono in contatto della sinaptasia, degli acidi, e degli alcali che mettono in libertà lo zucchero ed il cloruro o il bromuro di salicile.

Ciò premesso, i derivati dalla salicina si possono classificare in 4 serie come appresso:

SERIE SALIGENICA Comprende la saligenina e i derivati dello stesso tipo.	Saligenina	=	$C^{14} H^8 O^4$
	Clorosalicenina	=	$C^{14} H^7 Ch O^4$
	Biclorosaligenina	=	$C^{14} H^6 Ch^2 O^4$
	Perclorosalicenina	=	$C^{14} H^5 Ch^3 O^4$
SERIE GLUCOSALIGENICA Comprende le combinazioni dello zucchero d'uva, o glucosa, coi corpi della serie precedente.	Saligenina	=	$C^{14} H^8 O^4$
	Zucchero	=	$C^{12} H^{10} O^{10}$
	Salicina	=	$C^{26} H^{18} O^{14}$
	Clorosalicenina	=	$C^{14} H^7 Ch O^4$
	Zucchero	=	$C^{12} H^{10} O^{10}$
	Clorosalicina	=	$C^{26} H^{17} Ch O^{14}$
	Biclorosaligenina	=	$C^{14} H^6 Ch^2 O^4$
	Zucchero	=	$C^{12} H^{10} O^{10}$
	Biclorosalicina	=	$C^{26} H^{16} Ch^2 O^{14}$
	Perclorosalicenina	=	$C^{14} H^5 Ch^3 O^4$
	Zucchero	=	$C^{12} H^{10} O^{10}$
	Perclorosalicina	=	$C^{26} H^{15} Ch^3 O^{14}$
SERIE SALICILICA Comprende le combinazioni del salicile coi corpi semplici, e i loro derivati.	Salicile	=	$C^{14} H^5 O^4$
	Idruro di salicile	=	$C^{14} H^5 O^4 + H$
	Cloruro di salicile	=	$C^{14} H^5 O^4 + Ch$
	Bromuro di salicile	=	$C^{14} H^5 O^4 + Br$
	Acido salicilico	=	$C^{14} H^5 O^4 + O$
	Saliciluri metallici	=	$C^{14} H^5 O^4 + M$
	Nitrosalicide	=	$C^{14} H^5 O^4 + Az O^4$
	Salicilimide	=	$C^{12} H^{18} Az^2 O^6$
	Clorosamide	=	$C^{12} H^{15} Ch^5 Az^2 O^6$
	Bromosamide	=	$C^{12} H^{15} Br^5 Az^2 O^6$
	Salicilamide	=	$C^{14} H^5 O^4 + Az H^2$

SERIE GLUCOSALICILICA Comprende le combina- zioni dello zucchero con alcuni composti della serie precedente.	{	Idraro di salicile	=	$C^{14} H^6 O^4$
		Zucchero	=	$C^{12} H^{10} O^{10}$
		Elicina	=	$C^{26} H^{16} O^{14}$
	{	Cloruro di salicile	=	$C^{14} H^5 Ch O^4$
		Zucchero	=	$C^{12} H^{10} O^{10}$
		Cloroelicina	=	$C^{26} H^{15} Ch O^{14}$
	{	Bromuro di salicile	=	$C^{14} H^5 Br O^4$
		Zucchero	=	$C^{12} H^{10} O^{10}$
		Bromoelicina	=	$C^{26} H^{15} Br O^{14}$

6.° Finalmente la salicina sottoposta all'azione simultanea dell'acido nitrico diluito e dell'acido iponitrico, genera un nuovo acido isomero coll'acido indigotico, che ho chiamato acido anilotico. Quest'ultimo ha per formula $HO + C^{14}H^4AzO^3$, e deriva dalla reazione dell'acido azotico sull'acido salicilico.

Facendo reagire sull'acido anilotico l'iodo in presenza della potassa, si ottiene un nuovo prodotto, cioè l'acido iodopicrenico, la composizione del quale corrisponde alla formula $HO + C^{12}H^2I^3AzO^5$.

F I N E

17-10-1955

8217611

558

